Über die spezifische Wärme einiger kondensierter Gase zwischen 10° absolut und ihrem Tripelpunkt

Von der

Technischen Hochschule zu Breslau

zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs

genehmigte

Dissertation

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Klaus Clusius

aus Breslau

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Juli 1928

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Leipzig 1929

Über die spezifische Wärme einiger kondensierter Gase zwischen 10° absolut und ihrem Tripelpunkt

Von der

Technischen Hochschule zu Breslau

zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs

genehmigte

Dissertation

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. **Klaus Clusius**
aus Breslau

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Juli 1928

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.
Leipzig 1929

Referent: Prof. Dr. phil. A. Eucken
Korreferent: Prof. Dr. phil. Dr. Ing. e. h. O. Ruff

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Erscheint auch in „Zeitschrift für physikalische Chemie B“, Band 3, Seite 41

Meinen lieben Pflegeeltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548214_0004

Es wird ausführlich eine Apparatur zur Bestimmung der spezifischen Wärme kondensierter Gase bis 10° abs. hinab beschrieben, mit der Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenoxyd, Methan und Chlorwasserstoff gemessen werden. Beim Methan wird bei 20·4° abs. ein Umwandlungspunkt festgestellt. Unterhalb von etwa 13° abs. kann der Verlauf der spezifischen Wärmekurve durch eine aufs Mol bezogene Debyefunktion dargestellt werden. In einem Anhang findet das Bleithermometer eingehende Besprechung.

Einleitung.

Unsere Kenntnisse über den Verlauf der spezifischen Wärme kondensierter Gase bei tiefen Temperaturen sind noch recht lückenhaft. Von manchen Gasen liegt nur eine einzige Messreihe vor; bei anderen (z. B. dem Stickstoff und Chlorwasserstoff) zeigen die Ergebnisse verschiedener Autoren zum Teil Differenzen, die ausserhalb der angegebenen Fehlergrenzen liegen. Schliesslich existieren wegen der grossen experimentellen Schwierigkeiten unterhalb von 18° abs., ausser beim Wasserstoff[1]) und Helium[2]), keine Messungen, obwohl gerade dieses Gebiet grosses Interesse beansprucht, da die spezifische Wärme, besonders der tiefsiedenden Gase, erst spät abfällt.

Die meisten Resultate auf diesem Gebiet verdankt man Eucken[3]) und seinen Mitarbeitern[4]) [5]), die unter Verwendung des Vakuumkalorimeters, das für diese Zwecke wohl allein in Frage kommt, verschiedene gasförmige Elemente und Verbindungen untersucht haben. Von diesen Gasen machten ferner W. H. Keesom und K. Onnes[6]) den Stickstoff zum Gegenstand einer eingehenderen Untersuchung. Fester Chlorwasserstoff wurde in neuerer Zeit von Giauque und

---

[1]) F. Simon und E. Lange, Z. Physik **15**, 312. 1923. [2]) L. I. Dana und H. K. Onnes, Comm. Leyden 179d. [3]) Eucken, Sitzber. Berl. Akad. Wiss. 1914. 682. Vrhdlg. Physikal. Ges. **18**, 4. 1915 (von 18° abs. aufwärts). [4]) Eucken u. Karwat, Z. physikal. Chem. **112**, 467. 1924 (von 20° abs. aufwärts). [5]) Eucken u. Hauck, Z. physikal. Chem. **134**, 161. 1928 (von 80° abs. aufwärts). [6]) W. H. Keesom und K. Onnes, Comm. Leyden 149a.

WIEBE[1]) nachgemessen, auf deren Ergebnisse noch genauer einzugehen sein wird. Flüssiger Sauerstoff wurde gelegentlich von ALT[2]) gemessen, doch sind seine Resultate nur von mässiger Genauigkeit.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war einmal eine Nachprüfung der bis jetzt bekannten Werte von einigen Gasen, ausserdem sollte aber der Verlauf von C_p bis zu den mit festem Wasserstoff erreichbaren Temperaturen hinab verfolgt werden. Gleichzeitig musste natürlich eine möglichst grosse Messgenauigkeit und die Aufdeckung oder Berücksichtigung aller Fehlerquellen angestrebt werden.

Als Endziel ist schliesslich die Möglichkeit ins Auge gefasst, über die Grösse der Integrationskonstanten der allgemeinen Dampfdruckgleichung eine genauere Aussage machen zu können als bisher; die so erhaltenen Werte sollen dann weiterhin zu einer Nachprüfung des NERNSTschen Wärmetheorems Verwendung finden. Diese Arbeit ist zur Zeit im hiesigen Institut in der Ausführung begriffen.

Im folgenden werden zunächst verschiedene methodische Einzelheiten, dann die Fehlermöglichkeiten und schliesslich die Ergebnisse ausführlich behandelt werden.

Versuchsanordnung.

Zur Ermittlung der spezifischen Wärme kam allein die Methode des Vakuumkalorimeters[3]) in Frage, die bekanntlich bis zu den tiefsten Temperaturen wahre spezifische Wärmen exakt zu messen gestattet, wobei der Versuchskörper (z. B. ein Metallblock) gewöhnlich selbst als Kalorimeter dient. Erstmalig wurde dieses Verfahren zur Bestimmung des Energieinhalts kondensierter und komprimierter Gase von EUCKEN[4]) verwendet; dabei ist dann natürlich die Verwendung eines besonderen Kalorimeters, das mit der Versuchssubstanz beschickt wird, unerlässlich. Die Lösung der angedeuteten Aufgabe, exakte C_p-Werte bis 10° abs. hinab zu messen, war nun verhältnismässig einfach, nachdem der Verfasser gemeinsam mit HARTECK[5]) für feste Körper gezeigt hatte, dass die oben geschilderte Methode des Vakuumkalorimeters bei Benutzung von festem Wasserstoff bis gegen 10° abs. unter relativ einfachen Versuchsbedingungen anwendbar ist. Bei diesen Versuchen

[1]) GIAUQUE und WIEBE, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 101. 1928 (von 18° abs. aufwärts). [2]) ALT, Ann. Phys. (4) **13**, 1027. 1904. [3]) A. EUCKEN, Physikal. Ztschr. **10**, 586. 1909. Siehe auch W. NERNST, Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes. W. Knapp, Halle 1924. [4]) A. EUCKEN, loc. cit. [5]) CLUSIUS und HARTECK, Z. physikal. Chem. **134**, 243. 1928.

fand zuerst eine Apparatur aus Metall und späterhin probeweise eine ganz entsprechende Versuchsanordnung aus Glas Verwendung. Die Metallapparatur schien noch verbesserungsfähig zu sein; in der Tat gelingt es mit der gleich zu beschreibenden Anordnung bis zu 10·2° abs. hinabzukommen, während früher etwa 11·5° abs. erreicht wurden. Wenn trotz dessen schliesslich wieder eine Glasapparatur den Vorzug erhielt, so hatte diese Massnahme ihren Grund in dem Auftreten einiger Störungen sekundärer Art bei der Metallapparatur, die der Erreichung tiefster Messpunkte und einer möglichst kleinen Streuung der Ergebnisse gleich abträglich waren.

Fig. 1a gibt eine Vorstellung der bis auf die Neusilberröhren[1]) N_1, N_2 und N aus verzinntem Kupfer verfertigten Anordnung. Das Kalorimeter K, dessen Einrichtung noch geschildert wird, hängt an einer dosenförmigen Büchse M, an deren unteren Rand eine Blechhaube B mit Woodscher Legierung angelötet ist. Das Neusilberrohr N_1 führt in den Hohlraum der Dose; das Rohr N_2 in den Raum, der durch M und B abgegrenzt wird. Die Hülle A umschliesst diese Einrichtung; ihr unterer Teil geht an der Lötnaht R abzutrennen, so dass nach Entfernung von B der Innenraum gut zugänglich ist. Der Raum zwischen B und A steht mit den übrigen Teilen der Apparatur durch das Rohr N in Verbindung.

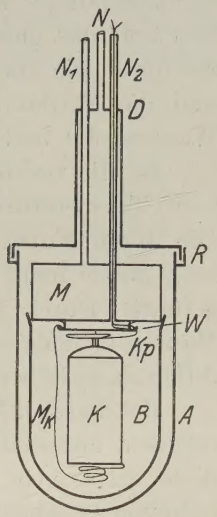

Fig. 1a. Metallapparatur zur Messung spezifischer Wärmen bis 10° abs.

Zu dem Kalorimeter K führen das Messkabel M_k[2]) und die Kapillare K_p, die durch N_2 durchgeführt sind und zunächst eine eigentümlich gestaltete Rinne W passieren, ehe sie zum Kalorimeter Zutritt erhalten. W ist an M angelötet und mit Woodschem Metall gefüllt, in das kurz vor dem Erstarren M_k und K_p eingedrückt werden. Auf diese Weise haben M_k und K_p mit M guten thermischen Kontakt.

Der Zweck der ganzen Anordnung ist folgender: Der Raum zwischen A und B, sowie der Raum, in dem das Kalorimeter sich be-

---

[1]) 1·8 mm äusserer Durchmesser bei 0·1 mm Wandstärke. [2]) Es besteht aus vier seideisolierten Kupferdrähten von 0·1 mm Durchmesser, die mit Zwirn fest umwunden und bei 140° in Paraffin ausgekocht werden. Bei dieser Herstellungsart gast das Kabel im Hochvakuum nicht, isoliert vorzüglich und adsorbiert keine Gase.

findet, sind zunächst mit etwas reinem Helium gefüllt (etwa 1 bis 2 mm *Hg*), während *M* mit Wasserstoff von 2 bis 3 Atm. Druck gespeist wird. Taucht jetzt das äussere Gefäss in flüssigen Wasserstoff, so kondensiert sich Wasserstoff in *M*. Pumpt man nun das Helium zwischen *A* und *B* völlig fort, so ist das an den dünnen Neusilberröhren N_1 und N_2 hängende System gegen Wärmezufuhr weitgehend geschützt. Die einzige Zutrittsstelle bei *D* besitzt ja selbst eine Temperatur von 20° abs. Nun wird das in *M* befindliche Kondensat so stark wie möglich abgepumpt, wodurch die Temperatur sinkt. Der Wasserstoff wird fest und das ganze System strebt einer Konvergenztemperatur zu, die durch die von aussen in der Zeiteinheit zugeführte Wärmemenge und die Verdampfungswärme des in der Zeiteinheit abgepumpten Wasserstoffs bestimmt wird.

Ist die tiefste Temperatur erreicht, so kann im Innenraum das zum Temperaturausgleich verwendete Helium abgepumpt werden. Die durch Kabel und Kapillare von oben einströmende Wärme gelangt dabei nicht zum Kalorimeter, sondern wird dem Mantel *M* zugeführt. Durch Druckregelung in *M* lässt sich die Temperatur des Mantels beliebig einstellen und eine zur Messung geeignete Temperaturdifferenz zwischen *M* und *K* herrichten.

Bei den früheren Versuchen war es mit der Metallapparatur nicht möglich, unterhalb von 12·5° abs. Messpunkte zu erzielen; aber auch diese verbesserte Einrichtung lässt eine zuverlässige Messung unterhalb von 12° abs. kaum zu. Selbst wenn *B* solange evakuiert wird, dass mit Sicherheit alles Gas entfernt ist, kann man bei den tiefsten Temperaturen eine sehr starke thermische Koppelung zwischen *M* und *K* beobachten, die dem Kupferkabel zugeschrieben werden muss[1]). Als weiterer Übelstand zeigt sich, dass das Helium durch die engen Rohre

[1]) Dieses Phänomen konnte durch einen einfachen Versuch leicht nachgeprüft werden. Die Temperatur des Kalorimeters sank auch im Hochvakuum unterhalb von 15° abs. infolge der ausserordentlich grossen Temperaturleitfähigkeit des Kupferkabels ziemlich rasch (etwa nur drei- bis viermal langsamer als mit Heliumfüllung). Dieses Verhalten kann für Messungen unterhalb von 10° abs. zur Abkühlung des Messkörpers von grossem Nutzen sein, da für diesen Temperaturbereich wegen der Adsorption auch eine Heliumfüllung nicht mehr in Frage kommt. Bereits bei 10° abs. macht sich diese bisweilen geltend, dann werden stets zu hohe Werte der spezifischen Wärme vorgetäuscht. Anscheinend hat dieser Gesichtspunkt bei der Ausführung einiger Untersuchungen bei Heliumtemperaturen keine ausreichende Berücksichtigung gefunden (Vgl. z. B. KEESOM und VAN DEN ENDE, Physikal. Ztschr. **29**, 896. 1928.

nur sehr langsam abgepumpt wird und bei den tiefsten Temperaturen an den metallischen Gefässwänden merklich adhäriert.

Um das Temperaturgleichgewicht nach tieferen Temperaturen zu verschieben, muss man die Wärmezufuhr durch Wahl eines schlechter leitenden Materials zu verkleinern und die verdampfende Wasserstoffmenge durch Querschnittsvergrösserung der Pumpleitung zu vergrössern suchen. Glas ist nun nicht bloss in wärmetechnischer Hinsicht der einzige Werkstoff, bei dem sich diese Forderung bestens erfüllen lässt, sondern bietet auch infolge seiner stets glatten Oberfläche die geringste Möglichkeit für störende Gasadsorptionen. Freilich ist die Handhabung einer solchen Apparatur etwas unbequemer; aber die Sicherheit, mit der sich die tiefsten Temperaturen erreichen lassen, und die Schnelligkeit, mit der sich ein vorzügliches Vakuum selbst bei 9·4° abs. herstellen lässt, bürgen für einen vollen Erfolg.

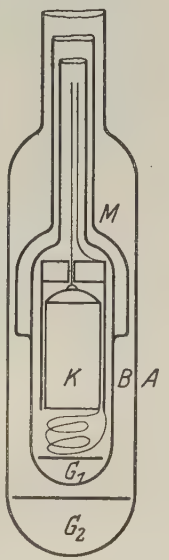

Fig. 1b. Glasapparatur zur Messung spezifischer Wärmen bis 10° abs.

Fig. 1b gibt eine schematische Darstellung dieser Anordnung. Man erkennt die beiden (unten zunächst noch offenen) Röhren A und B, von denen an letztere der Doppelmantel M (etwa 20 cm³) angeblasen ist; beide Röhren sind in ihrer oberen Hälfte versilbert. Im Innenraum (etwa 50 cm³) hängt das Kalorimeter K und ist nach aussen nochmals durch ein verzinntes Messingrohr geschützt, das oben einen kleinen Bleiblock von etwa 30 g trägt. Um die durch das innerste Rohr von oben einfallende Strahlung abzuhalten, ist auf den Bleiblock eine kreisförmige polierte Kupferplatte aufgelötet. Das Kabel geht in einer Nute des Messingrohres hinab, die sorgfältig mit Woodscher Legierung ausgefüllt wird. Die Kapillare tritt ohne Wärmekontakt durch eine enge Bohrung des Bleiblocks. Beim Zuschmelzen der Gefässe A und B, das möglichst knapp erfolgen muss, schützen die Glimmerplatten G_1 und G_2 die sehr empfindliche Einrichtung im Innern vor zu starker Erwärmung durch Konvektion und Strahlung.

Die Verwendung des Schutzmantels ermöglicht es, die Messungen nahezu adiabatisch auszuführen. Obwohl bei tiefen Temperaturen die Strahlung keine Rolle spielt und die Wärmezufuhr durch Kabel und Kapillare bei konstanten äusseren Verhältnissen gleichmässig sein

sollte, zeigt sich doch, dass für genaue Versuche ein Metallmantel unentbehrlich ist[1]). Seine Wärmekapazität wurde für den vorliegenden Zweck nur so gross bemessen, dass die Wärmezufuhr durch das Kupferkabel genügend rasch eine ausreichende Temperaturdifferenz zwischen Mantel und Kalorimeter herbeiführt, wodurch eine Heizung des Mantels überflüssig wird. In letzterem Falle müsste ein mehradriges Kabel zur Messanordnung hinabführen, was wegen der vermehrten Wärmezufuhr besonders für die tiefsten Temperaturen nicht wünschenswert ist.

Die Glasapparatur brachte vollen Erfolg; vor allem ist die Möglichkeit ausschlaggebend, allen Pumpleitungen einen ausreichenden Querschnitt zu geben, ohne gleichzeitig die durch Wärmeleitvermögen und Dicke der Wände bedingte Wärmezufuhr im Vergleich zur Metallapparatur zu erhöhen. Die schlechte Wärmeleitfähigkeit des Glases machte sich bei den Messungen noch insofern sehr günstig geltend, als Wärmestörungen von aussen nur viel langsamer und gedämpfter zur Messanordnung vordringen können. Die Temperatur von 9·4° abs. wird stets völlig sicher erreicht; der Wasserstoffdampfdruck beträgt hier etwa noch 1 mm *Hg*. Falls man von etwa 15 cm^3 kondensiertem flüssigen Wasserstoff ausgeht, kann man diese Temperatur infolge der guten Wärmeisolation bequem über 3 Stunden lang aufrecht erhalten.

Eine schematische Übersicht der gesamten Apparatur ist durch Fig. 2 gegeben. Die eigentliche, soeben beschriebene Vorrichtung V zur Erzielung der tiefsten Messpunkte ist wie bei der früheren Arbeit direkt in einem NERNSTschen Wasserstoffverflüssiger[2]) A eingebaut. Auf dem Boden des inneren DEWAR-Gefässes liegt eine elektrisch heizbare Spirale von Konstantandraht, mit der sich ein Überschuss an flüssigem Wasserstoff zuletzt wegdampfen lässt. Zur ungefähren Einstellung von Zwischentemperaturen in dem DEWAR-Gefäss leistet diese einfache Vorrichtung ebenfalls treffliche Dienste. Zwei Thermoelemente (Kupferkonstantan), von denen eines dicht unter dem Expansionsventil liegt, während das andere an der Heizspirale angebracht ist, erlauben eine dauernde und genügend genaue Kontrolle der Temperaturverhältnisse im Innern des Apparats.

Durch das Hahnsystem S können die drei Röhren N_1, N_2 und N, deren Funktionen schon erörtert wurden, beliebig mit der Leitung I

[1]) Siehe auch GÜNTHER, Ann. Phys. **51**, 828. 1916 und F. LANGE, Z. physikal. Chem. **110** (NERNST-Bd.) 343. 1924. [2]) Z. Elektrochem. **17**, 735. 1911.

oder II in Verbindung treten. Die Querschnitte sämtlicher Leitungen sind auf mindestens 18 mm Durchmesser bemessen; die Hahnbohrungen etwa 6 mm weit gewählt.

Leitung I kann durch eine Gaedesche Dreistufenstrahlpumpe *St* aus Stahl entleert werden, während eine Pfeiffersche Ölpumpe *P* grosser Saugleistung mit Wasserkühlung und eine Kapselpumpe *G* nach Gaede das nötige Vorvakuum schaffen. Das Ölpumpenaggregat kann auch durch Betätigung der Hähne H_3, H_2 und H_1 mit

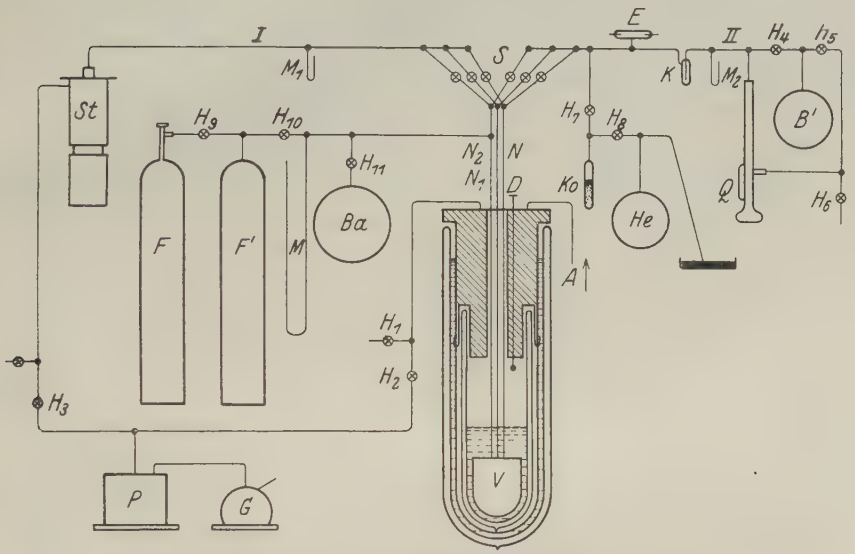

Fig. 2. Schematische Übersicht der gesamten Anordnung.

dem Wasserstoffverflüssiger verbunden werden, um den verflüssigten Wasserstoff unter vermindertem Druck sieden zu lassen.

Leitung II wird durch eine Quarzpumpe *Q* von Hanff & Buest evakuiert; eine Wasserstrahlpumpe dient als Vorpumpe. Hier bewährt sich gut die Verwendung eines Ballons *B'*, der in bekannter Weise durch geeignete Stellung der Hähne H_4, H_5 und H_6 von der Pumpe erst leer gesaugt und ihr später als Vorvakuum vorgelegt wird. Diese einfache Vorrichtung verbessert bekanntlich die Güte des Grenzvakuums und die Saugleistung einer *Hg*-Pumpe bedeutend. An dieser Leitung befindet sich ferner ein Ausfrierrohr *K* zur Beseitigung der Quecksilberdämpfe und ein Manometer M_2.

Zur raschen und sicheren Prüfung des Vakuums dient ein Funkeninduktor von 40 mm Schlagweite, der an das Entladerohr E mit 60 mm Elektrodenabstand angeschlossen ist. Bei Verwendung der Glasapparatur macht es niemals Schwierigkeiten, das Rohr nach einigem Pumpen völlig entladungsfrei zu bekommen; auch nach mehrtägigem Stehen können dann in der durch das Hahnsystem S abgesperrten Apparatur keine merklichen Gasspuren nachgewiesen werden. Bei der Metallapparatur ist dagegen die Annäherung an diese ideale Gasfreiheit schwerer zu erreichen.

Das zum Temperaturausgleich benutzte Helium muss sehr rein sein; es wurde im Ballon He aufbewahrt und in dem Rohr Ko aus schwer schmelzbarem Glas mit Absorptionskohle, das in flüssige Luft taucht, in 4 Tagen soweit gereinigt, dass mit einem Taschenspektroskop nur die Heliumlinien in der Glimmentladung zu sehen waren. Das Edelgas kann dann durch H_7 und S in die Zuleitungen von N_2 und N eingelassen werden.

Um eine Abschätzung des im Doppelmantel verfügbaren Kondensats und damit der Kälteleistung zu haben, steht eine Stahlflasche F' von 40 Liter Inhalt, die über den Hahn H_9 aus der Wasserstoffbombe F gespeist wird, durch den Hahn H_{10} mit der Zuleitung zu dem Doppelmantel in Verbindung. Ein Quecksilbermanometer M erlaubt gleichzeitig Drucke bis zu 4 Atm. abzulesen. Bei einem Kondensationsdruck von 2 bis 3 Atm. verfügt man nach etwa 25 Minuten über $^1/_2$ Mol flüssigen Wasserstoff, der beim Verdampfen etwa 110 cal liefert. Diese Kälteleistung ist ausreichend, um zwischen 10° abs. und 20° abs. drei Versuchsreihen im Laufe von $2^1/_2$ Stunden durchzuführen. Erwähnt werden muss noch der Ballon Ba von 3 Liter Inhalt, in den der Wasserstoff bei geeigneter Stellung von H_{11} hineinströmen kann, so dass auf einfache Weise dem Druck und damit auch der Temperatur im Doppelmantel nach Wunsch ein schnellerer oder langsamerer Anstieg vorgeschrieben werden kann.

Bei der Konstruktion des Kalorimeters müssen folgende Gesichtspunkte Berücksichtigung finden: 1. die zugeführte Heizenergie muss vollständig zur Erwärmung des Kalorimeters verbraucht werden; 2. der Temperaturausgleich im Kalorimeter soll sich möglichst rasch vollziehen; 3. die Wärmekapazität des leeren Gefässes soll möglichst klein sein; 4. die Anordnung muss so getroffen sein, dass auch die Leergefässmessung sich mit grosser Genauigkeit durchführen lässt.

Eucken[1]) und später Eucken und Hauck[1]) verwendeten eine kleine Stahlbombe, die aussen ihren Heizdraht trug. Eucken und Karwat[1]) benutzten für die Untersuchung aggressiver Gase notgedrungen ein Kalorimeter aus Glas; natürlich tritt dann bei Aussenheizung infolge der kleinen Wärmeübergangszahl leicht ein Energiestau an der Oberfläche auf, so dass man mit kleiner Energiedichte arbeiten muss. Besonders ungünstig werden dadurch die Leergefässmessungen beeinflusst. Am besten ist es, den Heizdraht ins Innere des Kalorimeters zu verlegen. Es ist klar, dass so die Gewähr für Erfüllung günstiger Versuchsbedingungen gegeben ist, da besonders bei höheren Temperaturen und im Flüssigkeitsgebiet, wo die Wärmeleitfähigkeit kleiner ist, ein Überheizen der Oberfläche und somit ein unkontrollierbarer Energieverlust vermieden wird.

Bis gegen 90° abs. verwandte ich ein Metallkalorimeter mit Aussenheizung; bei geeigneter Anordnung sind unterhalb dieser Temperatur keine Fehler der genannten Art zu befürchten[2]). Das zylindrische Kalorimeter von 45 mm Höhe und 17 mm Durchmesser ist aus Kupferblech verfertigt und oben durch einen hartgelöteten Deckel verschlossen. Durch diesen tritt eine feine Kapillare, die zum Einfüllen und Auslassen der Gase dient. Zwei dünne, durchlöcherte Kupferbleche sind innen kreuzförmig an Boden und Wandung hart angelötet; diese Massnahme begünstigt den raschen Temperaturausgleich wesentlich. Auf der Aussenwand liegt der Heizdraht aus Konstanten (0·03 mm Stärke) in einer spiraligen Nute; zur Temperaturmessung dient ein feiner Bleidraht, der mit einem Blatt dünnsten Seidenpapiers vom Kupfer isoliert und mit der Unterlage durch etwa Terpentinlack in thermischen Kontakt gebracht wird.

Bei der zweiten Form befindet sich der Heizdraht in der Spiralnute eines Dorns, der mit etwas Terpentinlack in eine axial im Kalorimeter vorgesehene zylindrische Höhlung passt; der Bleidraht ist wieder aussen aufgebracht. Natürlich fällt bei dieser Ausführung die Wärmekapazität des Leergefässes etwas grösser und der verfügbare Füllraum etwas kleiner aus.

Unterhalb von 90° abs. sind beide Formen etwa gleichwertig. Schon bei 120° abs. aber ist die Überlegenheit der Innenheizung unverkennbar; selbst bei 220° abs. sind dann die Temperaturgänge vor und nach der Heizung sehr gleichmässig. Der Temperaturausgleich

[1]) Loc. cit. S. 1. [2]) Vgl. auch die Ausführungen S. 32.

beansprucht bei 150° abs. 10 bis 20 Sekunden. Unterhalb des Gebiets der flüssigen Luft ist der Ausgleich praktisch sofort nach Beendigung der Heizung vollzogen, falls das Kalorimeter ein festes Gas enthält. Offenbar kommt den meisten kondensierten Gasen im festen Aggregatzustand eine gute Wärmeleitfähigkeit zu.

Eine gewisse Schwierigkeit trat bei der Frage nach einer genügend haltbaren Kapillare zum Einfüllen der Gase zutage. Es sei betont, dass die Gase unter einem Druck von 5 bis 10 Atm. eingelassen werden müssen, um in etwa 1 Stunde das Kalorimeter zu füllen, falls die Kapillare 0·5 mm äusseren Durchmesser und 0·1 mm Wandstärke aufweist; eine Verstärkung dieser Masse, die eine grössere Festigkeit bedingt hätte, musste jedoch zugleich die Wärmezufuhr zum Kalorimeter heraufsetzen, was besonders bei der Leergefässmessung und den tiefsten Temperaturen sehr ungünstig ins Gewicht gefallen wäre. Dieser Ausweg sollte also an letzter Stelle beschritten werden. Die Kapillare muss sich bei einem Prüfdruck von 15 Atm. während mehreren Stunden auch bei der Abkühlung als hochvakuumdicht erweisen, da die geringste Spur Fremdgas im Raum um das Kalorimeter jede genauere Messung vereitelt.

Das wegen seiner kleinen Wärmeleitfähigkeit meist verwendete Neusilber neigt infolge grosser vom Bearbeiten herrührender Spannungen gerade bei tiefen Temperaturen zum Reissen. Beseitigt man diesen Übelstand durch schwaches Ausglühen, so zeigt sich meistens eine gewisse Porosität, die auch durch Verzinnen nur unvollkommen beseitigt wird. Sehr gut bewährte sich dagegen eine von W. C. Heraeus entwickelte Speziallegierung[1]), die allen Ansprüchen genügte und sich inzwischen im Laufe weiterer Untersuchungen bis zu 200 Atm. hinauf als absolut dicht erwiesen hat.

Gasdarstellung.

Zur Gasherstellung diente die in Fig. 3 links unten angegebene Anordnung, welche im wesentlichen nach den von Stock[2]) aufgestellten Richtlinien arbeitet. Eine Volmersche Quecksilberdampfstrahlpumpe vermag die durch H_1 absperrbaren Teile der Apparatur auf etwa

[1]) Diese Legierung besteht aus Wolfram, Nickel, Chrom, Molybdän und Eisen und führt den Namen „Contracid"; sie lässt sich weich und hart löten und behält bis 600° C ihre vorzüglichen Eigenschaften unverändert bei. Kapillaren der genannten Art werden von der Injekta A.-G., Berlin SO 16, Köpenickerstr. geliefert.
[2]) Siehe Stählers Handbuch.

10^{-3} mm Hg zu evakuieren. Zwischen den Hähnen H_3 und H_5 liegen die Einrichtungen zur fraktionierten Gasdestillation, deren einzelne Teile durch Abschmelzstellen trennbar sind. Eine besondere, nicht weiter angegebene Vorrichtung, erlaubt auch die Kühlung der zylindrischen Vorlagen mit abgepumpter flüssiger Luft (etwa — 215° C). Diese Einrichtung ist besonders zur Kondensation von Stickstoff und Kohlenoxyd, deren normaler Siedepunkt unter flüssiger Lufttemperatur liegt, vortrefflich geeignet.

Das rein dargestellte Gas muss — wie erwähnt — mit Überdruck in das Kalorimeter gefüllt werden. Um das Gas unter Druck zu bringen,

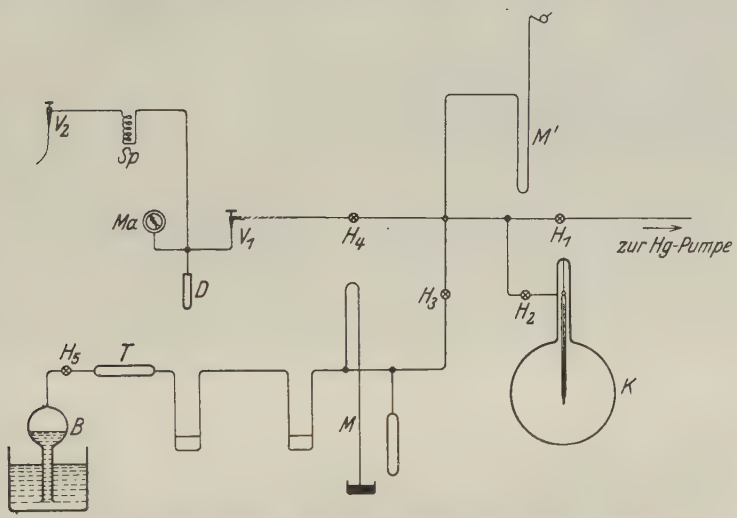

Fig. 3. Apparatur zur Darstellung, Verdichtung und Mengenmessung der Gase.

wird es in die Stahlröhre D destilliert, die durch ein dünnes Neusilberrohr mit der aus Kupfer verfertigten Druckapparatur zusammenhängt. Bei dem Ventil V_1 ist die Metallapparatur durch Kittung mit der Glasapparatur verbunden; diese lässt sich zur Sicherheit noch durch H_4 dicht absperren. Ein Manometer Ma und eine Spirale Sp, die zum Ausfrieren von etwa vorhandenen Feuchtigkeitsspuren dient, vervollständigen diese Einrichtung. Durch Senken der zum Kondensieren benutzten Kühlflüssigkeit lässt sich nach Schliessen von V_1 leicht jeder gewünschte Druck herstellen. Ein zweites Ventil V_2 dient schliesslich zum Einlassen des Gases in Kapillare und Kalorimeter. Dieses Ventil ist bis an den Ventilsitz ausgebuchst, so dass das schäd-

liche Volumen von Kapillare und Ventil ein Minimum wird. Übrigens spielt dieser Umstand für die hier vorliegenden Messungen höchstens im Flüssigkeitsgebiet eine Rolle; doch bleiben die Dampfdrucke selbst hier so klein, dass alles eingefüllte Gas praktisch im Kalorimeter zur Messung kommt.

Zur Mengenbestimmung des Gases dient eine genaue Druck- und Volummessung. Man lässt einfach nach dem Versuch das Gas in den etwa 6 Liter fassenden, zunächst völlig evakuierten Kolben K verdampfen, der mit einem genauen Thermometer[1]) versehen, und dessen Volumen bis zur Hahnbohrung von H_2 durch Auswägen mit Wasser exakt ermittelt worden ist. Der Enddruck wird an dem weitschenkeligen Quecksilbermanometer M' mit einem Kathetometer auf 0·05 mm genau festgestellt. Der „schädliche Raum", der mit dem Kolben in Verbindung stehenden Apparatur wurde durch volumenometrische Ausmessung mit Wasserstoffgas mehrfach bestimmt und so das „wirksame Volumen" ermittelt.

Sauerstoff wurde durch Erhitzen von Kaliumpermanganat gewonnen. Die Reaktion ist viel untersucht[2]) und liefert wohl den allerreinsten Sauerstoff. Er ist höchstens durch Spuren von CO_2 verunreinigt, von denen er durch Destillation befreit werden kann. Das Gas wurde mit P_2O_5 getrocknet, in flüssiger Luft kondensiert und zweimal zwischen zwei Bädern von flüssiger Luft fraktioniert, deren Siedepunkte etwa 3° auseinander lagen. Bei den einzelnen Destillationen wurden von allen Gasen stets die Anfangs- und Endfraktionen zu einem Anteil von etwa 25% der Ausgangsmenge abgetrennt und verworfen. Bei einer Wiederholung der Messung kam, um jedes Mitreissen einer spurenweisen Verunreinigung zu verhüten, zwischen den beiden Destillationskolben noch eine Glasspirale zur Anwendung, die auf eine zwischen den Badtemperaturen liegende Temperatur gekühlt wurde[3]). Das verflüssigte Rohgas wies eine schwache Trübung auf (CO_2); das als rein angesprochene Destillationsprodukt war dagegen völlig klar und schwach bläulich gefärbt.

[1]) Das Präzisionsthermometer ist in Zehntelgrade geteilt; sein Fixpunkt wurde nachgeprüft. [2]) Z. B.: E. Moles und M. Crespi, Z. physikal. Chem. **100**, 332. 1922. [3]) Die Herstellung von Zwischentemperaturen im Gebiet der flüssigen Luft wurde ausserordentlich dadurch erleichtert, dass flüssiger Sauerstoff zur Verfügung stand, der von den Vereinigten Sauerstoffwerken Tschechnitz kostenlos geliefert wurde, wofür ich dem genannten Werk zu bestem Dank verpflichtet bin.

Kohlenoxyd wurde durch Zutropfen von Ameisensäure zu auf 70° C angewärmter Schwefelsäure gewonnen[1]). Das Gas strömte durch Kalilauge und ein Rohr mit P_2O_5; es wurde bei — 200° C kondensiert. Dann erfolgte in der üblichen Weise eine zweimalige fraktionierte Destillation mit Bädern von abgepumpter flüssiger Luft; das erhaltene Produkt erwies sich als völlig klare und farblose Flüssigkeit.

Für Methan kam die von STOCK[2]) zur Füllung von Dampfdruckthermometern angegebene Darstellung aus Aluminiumcarbid und Wasser zur Anwendung. Da das Rohgas stets höhere Kohlenwasserstoffe neben Ammoniak und Wasserstoff als hauptsächlichen Verunreinigungen enthält, muss man auf eine besonders sorgfältige Fraktionierung acht geben. Einer Waschung mit verdünnter Schwefelsäure und Kalilauge folgt Trocknen mit P_2O_5 und Kondensation. Überschüssiger Wasserstoff geht durch mehrmaliges Aufsiedenlassen und Abpumpen leicht zu entfernen. Die zweimalige Fraktionierung erfolgte zwischen zwei Bädern aus flüssigem Sauerstoff und sehr sauerstoffreicher flüssiger Luft. Zur Kontrolle wurde noch der Dampfdruck des erhaltenen Produkts (farblose Kristalle, die zu einer klaren farblosen Flüssigkeit schmelzen) geprüft[3]).

Zur Herstellung reinen Stickstoffs dürfte die einwandfreieste Methode die thermische Zersetzung eines Azids sein[4]), doch ist diese wegen ihrer Unhandlichkeit zur Gewinnung grösserer Mengen wenig geeignet. Ich wählte daher den Zerfall von Ammoniumnitrit in wässeriger Lösung; freilich entstehen hierbei auch Stickoxyde, so dass eine sorgfältige Reinigung angezeigt ist. Das Rohgas wurde durch saure Ferrosulfatlösung und durch konzentrierte Kalilauge gewaschen, mit P_2O_5 getrocknet und bei — 200° C kondensiert. In diesem verflüssigten Rohprodukt schwammen jedoch immer noch weisse Flocken von N_2O_3, ein Zeichen für die Unvollkommenheit der chemischen Reinigung[5]). Durch zweimalige, sehr sorgfältig geführte Destillation erhält man ein reines Produkt von ungetrübter und völlig farbloser Beschaffenheit.

[1]) Z. B.: TRAVERS, Experimentelle Untersuchung von Gasen. MOSER, Die Reindarstellung der Gase. [2]) STOCK, Berl. Ber. **53**, 1119. 1921. [3]) Bei 85·19° abs. wurden 38·70 mm CH_4 statt 38·90 mm nach KARWAT gefunden (Z. physikal. Chem. **112**, 486. 1924). Dabei ist zu beachten, dass KARWAT selbst seine Dampfdrucke als um 0·2 mm zu hoch ansieht. [4]) E. TIEDE, Berl. Ber. **49**, 1742. 1916. [5]) Sicherlich hätte sich mittels Durchleiten durch Ammoniakwasser und Verbrennen an Kupferoxyd die Vorreinigung verbessern lassen.

Verhältnismässig einfach ist die Gewinnung reinen Chlorwasserstoffs. Rückstandsfrei sublimierendes Ammonchlorid befindet sich in einem evakuierten Kolben, der an die Destillationsapparatur direkt angeschmolzen ist. Durch einen angesetzten Tropftrichter wird Schwefelsäure zugegeben und das entweichende Gas in flüssiger Luft kondensiert[1]). Es ist zu beachten, dass man hier natürlich nicht mit P_2O_5 trocknen darf, da sonst die Möglichkeit einer Bildung von Phosphoroxychloriden vorliegt. Das Gas wurde zwischen (durch flüssige Luft) geeignet temperierten Petrolätherbädern zweimal destilliert und war in flüssiger Luft restlos kondensierbar.

Elektrische Mehranordnung.

Die Ausführung der elektrischen Messungen unterscheidet sich von der früher benutzten Arbeitsweise nur wenig. Die Berechnung der eingeheizten Energiemenge wird durch die Bestimmung von Heizzeit, Stromstärke und Widerstand ermöglicht.

Dabei wird die Heizzeit mit einer Stoppuhr[2]) festgestellt, auf der noch 0·02 Sekunden abzulesen sind; diese befindet sich in einer Schaltvorrichtung, durch die sie zwangsläufig und präzise zugleich mit dem Heizkreis und dem Kompensationskreis des Heizstromkreises ein- und ausgeschaltet werden kann. Die Heizdauer lag etwa zwischen 5 und 90 Sekunden.

Der Heizstrom wird einer Akkumulatorenbatterie grosser Kapazität entnommen und durch Kompensation des Spannungsabfalls gemessen, der sich an den Enden eines in den Heizkreis eingeschalteten Präzisionswiderstands einstellt. Als Nullinstrument kommt ein Türmcheninstrument der Firma Siemens & Halske von hoher Stromempfindlichkeit zur Verwendung, als Spannungsquelle ein Kadmiumnormalelement, dessen Richtigkeit bei anderer Gelegenheit nachgeprüft und von Zeit zu Zeit mit einem unbenutzten Element gleicher

[1]) Eine ganz schwache Rosafärbung wurde bei der ersten Kondensation beobachtet. Die Auffassung von Giauque und Wiebe (J. Amer. Chem. Soc. **50**, 101. 1928), die diesen Vorgang ebenfalls bemerkten und ihn dem Auftreten einer besonderen *HCl*-Modifikation zuschreiben wollen, scheint jedoch durch nichts gestützt zu sein; vielleicht handelt es sich um eine spurenweise Verunreinigung durch Stickoxyde. Beim Erwärmen verschwindet die Färbung erst nach der Umwandlung bei 90° abs. und noch vor Erreichung des Schmelzpunktes. [2]) Sie wurde mit einer genauen Taschenuhr verglichen, die ihrerseits im Verlauf von mehreren Tagen mit dem Nauener Zeitzeichen kontrolliert wurde. Der Fehler der Stoppuhr betrug nur 2‰ und wurde als Korrektion in Rechnung gestellt.

Type verglichen wurde. Die Heizstromstärke lag meist zwischen 6 und 30 Milliamp. und konnte durch zwei parallel geschaltete Schiebewiderstände, deren Widerstandsverhältnis 1 : 10 betrug, auf das feinste eingestellt werden.

Der Widerstandswert des Heizdrahtes (800 bis 1000 Ohm) wurde durch Betätigen eines Umschalters mit der für die Temperaturmessung vorgesehenen Anordnung leicht genauer als auf 0·1 Promille gemessen, was mehr als ausreichend ist.

Zur Bestimmung der absoluten Temperatur und der Temperaturdifferenzen benutzte ich wieder das Bleithermometer[1]), dessen Widerstand durch eine Brückenanordnung so ermittelt werden kann, dass die Grösse der Zuleitungsdrähte herausfällt[2]). Als Nullinstrument ist in diesem Teil der Apparatur ein Spiegelgalvanometer (Siemens & Halske) von kleiner Schwingungszeit vorgesehen.

Fehlerbetrachtung.

Ein Einzelversuch besteht aus 1. der Gangbeobachtung der Vorperiode, die oberhalb 20° abs. alle $^1/_2$ Minuten zwischen 10° abs. und 20° abs., aber alle $^1/_4$ Minuten[3]) vorgenommen wurde; 2. der Heizperiode mit 3. anschliessender Gangbeobachtung der Nachperiode, die in manchen Fällen wieder als Vorperiode eines neuen Versuchs dienen kann. Die Linearität der Gänge liess gewöhnlich nichts zu wünschen übrig, so dass meist einfache geradlinige Extrapolationen auf die Mitte der Heizzeit mit ausreichender Sicherheit erfolgen konnte. Bei den tiefsten Temperaturen, wo naturgemäss die Gänge grosse Neigung zum „Anlaufen" zeigen, wurde diesem Umstand durch Wahl kleinerer Heizzeiten (3 bis 10 Sekunden) und durch die erwähnten $^1/_4$-Minutenbeobachtungen Rechnung getragen, so dass auch hier die Extrapolation sicher vorgenommen werden konnte.

Für die tiefsten Temperaturen betrug die Gangextrapolation bei gefülltem Kalorimeter etwa 5%, bei 20° abs. etwa 2%, und war

[1]) Siehe Anhang. [2]) Siehe z. B. Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik. Bd. III, 1. Hälfte, S. 46. 1926. [3]) Die Möglichkeit, alle 15 Sekunden eine genaue Gangablesung zu machen, wurde durch folgenden einfachen Kunstgriff erreicht; die Uhr, deren Sekundenzeiger zur Gangbeobachtung verfolgt wird, befindet sich auf der Skala des erwähnten Spiegelgalvanometers und erscheint scharf im Beobachtungsfernrohr. Der Beobachter bedient mit der rechten Hand Batterieschlüssel und Galvanometerdämpfung, mit der linken Hand die Widerstandskästen und kann im Fernrohr gleichzeitig die Uhrablesung vornehmen und die eingetretene Widerstandsgleichheit feststellen.

oberhalb 40° abs. kleiner als 1%; die der Extrapolation anhaftende Unsicherheit dürfte niemals 10% der durch den Gang bedingten Korrektion übersteigen, meist aber kleiner sein.

Der prozentuale Fehler der absoluten Temperaturen und der Temperaturdifferenzen dürfte bei den tiefsten Punkten und zwischen 20° abs. und 60° abs. 1% nicht übersteigen; er ist in der Nähe von 20° abs. und oberhalb von 60° abs. jedenfalls erheblich geringer.

Für kleine Heizzeiten (5 bis 10 Sekunden) ist die Unsicherheit der Energiemessung etwa auf 0·3%, für grössere (30 bis 90 Sekunden) etwa auf 0·3‰ anzusetzen.

Da die Mengenbestimmung der Gase durch eine Druck- und Volummessung (siehe S. 12) ausgeführt wurde, war auf die Vornahme aller notwendigen Korrekturen zu achten. Am meisten fällt die Reduktion der Quecksilbersäule[1]) auf 0° C, die genügend genau ein neben dem Manometer befestigtes Thermometer ermöglichte, weniger die Abweichung vom idealen Gaszustand ins Gewicht. Diese beträgt für O_2, N_2, CO und Methan nur etwa 0·8‰ und wurde bei diesen vernachlässigt; beim Chlorwasserstoff ist sie jedoch etwa zehnmal grösser und musste daher in Rechnung gestellt werden. Die Mengenbestimmung ist auf etwa 0·2% genau anzusehen.

Die Bestimmung der Wärmekapazität des Leergefässes erfolgte mit grosser Sorgfalt, indem das leergepumpte Kalorimeter mehrmals über das ganze in Frage kommende Temperaturintervall durchgemessen wurde. Die Ergebnisse liegen ausgezeichnet auf einer Kurve und die Streuung ist minimal; bei flüssigem Wasserstoff konnte z. B. die Wärmekapazität von 0·052 cal des zweiten Kalorimeters (Innenheizung) bei einer Wiederholung der Messung mehrfach mit einer Genauigkeit von 0·002 cal wiedergefunden werden. Die Abweichung in der Gegend der flüssigen Luft überstieg selbst bei verschiedener Energiedichte der Heizung nie 0·1%. Zur Berechnung der spezifischen Wärme der Substanz wurde der auf das Leergefäss entfallende Anteil einer graphischen Darstellung entnommen, die in grossem Massstabe aus den Messpunkten hergerichtet war. Die Wärmekapazität des Leergefässes betrug, je nach dem Wärmeinhalt der Füllung, bei den tiefsten Temperaturen nur 7 bis 10%, bei flüssiger Luft etwa 20 bis 30% der Gesamtkapazität. Nach dem Gesagten kann daher die durch Berück-

[1]) Die Reduktion auf normale Schwere und die durch Verschiedenheit von Innen- und Aussendruck bewirkte Volumänderung des Messkolbens können ausser Betracht bleiben.

sichtigung des Leergefässes bewirkte Vergrösserung der Unsicherheit nur sehr gering sein.

Der Gesamtfehler der Messungen ist also bei den tiefsten Temperaturen auf etwa 1·5%, bei 20° abs. aber auf etwa 0·7% und im Gebiet der flüssigen Luft auf etwa 0·2% zu veranschlagen. Es sei jedoch auch hier betont, dass es sich dabei lediglich um eine Abschätzung handelt; verschiedene Faktoren, z. B. Gasadsorptionen, können leicht zur Verfälschung der Gänge führen und sind einer quantitativen Ermittlung nicht zugänglich. Doch ist diese Gefahr infolge der Sorgfalt, die auf die Ausschaltung solcher Einflüsse verwendet wurde, nur gering. Jedenfalls entspricht die angegebene Fehlergrenze — auch was die Reproduzierbarkeit der Werte, z. B. bei verschiedenem Kalorimeter und verschiedener Füllung anlangt — den Tatsachen sehr gut.

Versuchsergebnisse.

Im folgenden werden zunächst tabellenweise und zur besseren Übersicht auch graphisch die Versuchsergebnisse mitgeteilt. Hieran schliesst sich noch eine ausführlichere Besprechung der Einzelresultate und ein Vergleich mit dem Befund anderer Beobachter. Die Schmelz- und Umwandlungstemperaturen sämtlicher Gase sind im Laufe der Untersuchung neu ermittelt worden. Zu diesem Zwecke wurde stets die Temperatur des im Hochvakuum hängenden Kalorimeters während der Phasenänderung genau gemessen; eine Beobachtung der Temperatur während der Abkühlung kann kein genaues Ergebnis liefern, da sich in diesem Falle der Messdraht in einem Temperaturgefälle (Bad—Kalorimeterinhalt) befindet und eine Konvergenztemperatur angibt.

Wie beim Stickstoff ein Blick auf den dazugehörigen Kurvenzug lehrt (siehe Fig. 4, Tabelle 1), schliessen sich unterhalb des Umwandlungspunktes meine Messungen an die Werte von Eucken[1]) und W. H. Keesom und K. Onnes[2]) vollkommen an. Letztere Autoren erhielten für die Umwandlungstemperatur die Werte 35·3°, 35·4° und 35·3° abs., während ich in guter Übereinstimmung 35·4° abs. finde; Eucken gibt 35·5° abs. an. Nach der Umwandlung erfolgt bis zum Schmelzpunkt ein nahezu linearer Anstieg; hier zeigen die tieferen Euckenschen Werte zunächst eine (wahrscheinlich durch das Fehlen

[1]) Vrhdlg. Physikal. Ges. 18, 4. 1915. [2]) W. H. Keesom und K. Onnes, Comm. Leyden 149a.

eines adiabatischen Mantels bedingte) Abweichung. Die höheren Werte von K. Onnes und Keesom liegen durchweg 2% tiefer und streuen in diesem Gebiet ziemlich stark[1]). Für den Schmelzpunkt

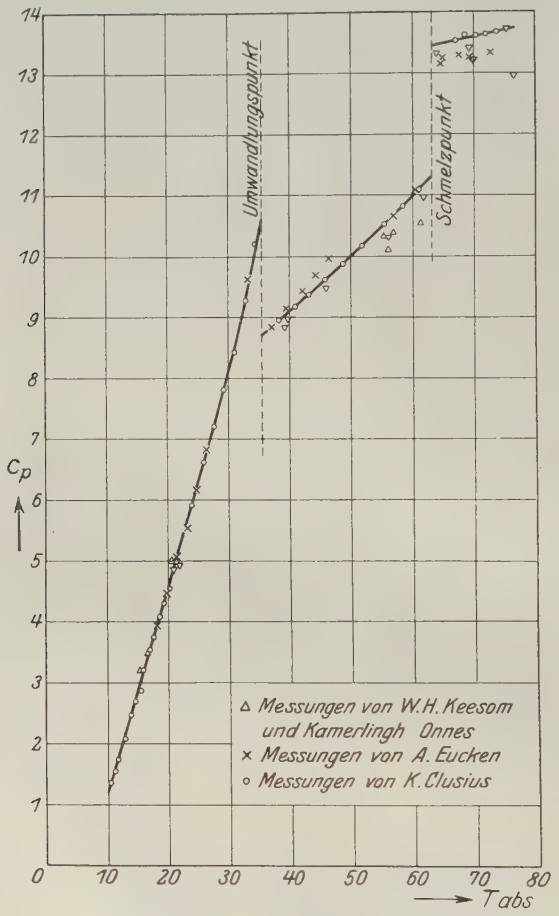

Fig. 4. Molwärme des kondensierten Stickstoffs.

ergibt sich in ganz vorzüglicher Übereinstimmung mit den Ergebnissen der anderen Autoren:

Eucken	63·1° abs.
K. Onnes und Keesom . . .	63·06° „
Clusius	63·08° „

[1]) Der Umstand, dass in diesem Temperaturgebiet die von Keesom und Onnes (Comm. Leyden 143) an Blei erhaltenen Ergebnisse sicherlich zu tief sind, spricht ebenfalls für höhere Werte beim Stickstoff.

Tabelle 1. Stickstoff: 6·929 g = 0·2473 Mole (Glasapparatur).

R	T_m	C_p	C_v	Θ
I	10·42	1·362	1·355	67·5
II	10·71	1·447	1·439	67·3
I	11·08	1·544	1·535	67·4
III	11·33	1·600	1·590	67·8
II	11·67	1·714	1·702	67·5
I	12·18	1·875	1·861	67·2
II	12·60	2·073	2·055	65·7
I	13·31	2·328	2·304	64·7
III	13·59	2·462	2·434	63·7
II	13·77	2·506	2·477	63·7
I	14·39	2·692	2·657	63·2
III	15·07	2·871	2·829	63·2
I	15·72	3·196	—	—
II	16·00	3·322	3·262	59·4
III	16·72	3·528	—	—
I	17·03	3·624	3·548	58·2
II	17·49	3·742	—	—
I	18·40	4·084	3·980	54·6
III	18·44	4·065	—	—
II	19·12	4·299	—	—
I	19·95	4·492	—	—
III	20·15	4·542	—	—
II	20·75	4·860	—	—
I	21·40	4·995	—	—
III	21·8	5·305	—	—
III	23·8	5·920	—	—
III	25·8	6·623	—	—

R	T_m	C_p
III	27·5	7·208
III	29·4	7·813
III	31·0	8·440
III	32·8	9·270
III	34·3	10·20
Umwandlungspunkt bei 35·4° abs.		
III	38·8	8·951
III	40·8	9·176
III	43·1	9·380
III	45·9	9·610
III	48·7	9·880
III	51·9	10·17
III	55·4	10·52
III	58·5	10·82
III	61·0	11·09
Schmelzpunkt bei 63·08° abs.		
III	66·9	13·54
III	68·4	13·64
III	70·2	13·63
III	71·8	13·66
III	73·5	13·69

Der Sauerstoff (Fig. 5, Tabelle 2 u. 3) sollte im Hinblick auf seine interessante Polymorphie, die auch schon Gegenstand kristallographischer Studien[1]) gewesen ist, besonders eingehend untersucht werden. Über das ganze Gebiet wurden zwei Messreihen, eine in der Metall- und eine in der Glasapparatur durchgeführt. Besonders wurde — wie schon früher erwähnt — die zweite Reindarstellung mit äusserster Vorsicht und Kritik vorgenommen. Der Erfolg ist, wie man an der Kurve sieht, deutlich: Der bei den Eucken'schen Werten noch merkbare Anstieg vor den Umwandlungen unterbleibt fast gänzlich. Zudem setzen die Modifikationsänderungen ganz scharf ein; dies ist sogar bei dem tieferen Umwandlungspunkte der Fall, der nach Eucken's Angaben eigentlich zu Verzögerungen neigen sollte. Die Umwandlungstemperaturen ergeben sich wohl infolge höherer Reinheit etwas höher:

[1]) Wahl, Z. physikal. Chem. 84, 112. 1913 und de Smedt und W. H. Keesom, Comm. Leyden 178b.

	Eucken	Clusius
Umwandlung III nach II. . .	23·5° abs.	23·8° abs.
„ II „ I. . .	42·5° „	43·5° „
Schmelzpunkt	54·1° „	54·1° „

Die eigentümliche und nicht ohne weiteres verständliche Tatsache, dass die spezifische Wärme der Modifikation I nahezu temperaturunabhängig ist, liess sich gut bestätigen; das gleiche Verhalten zeigt übrigens auch die Modifikation I von Kohlenoxyd. Da die Werte

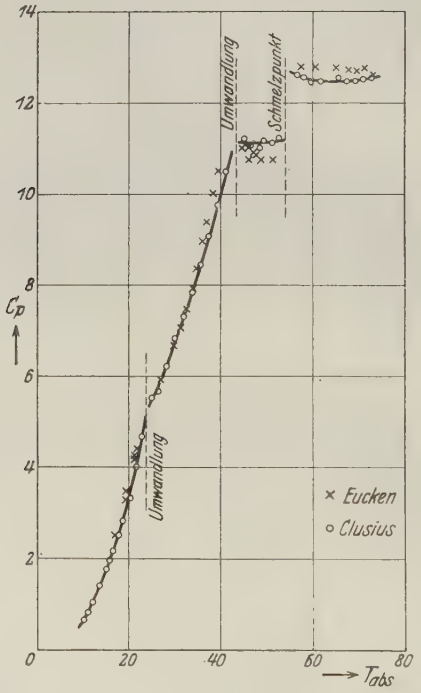

Fig. 5. Molwärme des kondensierten Sauerstoffs.

bei beiden Substanzen in diesem Bereich ohne ersichtlichen Grund mehr als sonst streuen, bietet die ganze Erscheinung den Eindruck einer gewissen Labilität, wie ja auch beiden Modifikationen nur ein verhältnismässig kleiner Existenzbereich zukommt. Vielleicht hängt dieses Verhalten beim Sauerstoff mit der glasig amorphen Beschaffenheit des aus der Schmelze erstarrten Anteils zusammen; beim Kohlenoxyd liegen hierüber meines Wissens keinerlei Beobachtungen vor.

Tabelle 2. Sauerstoff: 9·528 g = 0·2978 Mole (Metallapparatur).

T_m	C_p	T_m	C_p	T_m	C_p
14·30	1·559	29·2	6·520	Umwandlung: Schmelzpunkt bei 54·1° abs.	
18·81	2·903	34·3	7·980		
20·80	3·420	36·4	8·690		
21·70	4·135	38·7	9·773	62·5	12·84
22·04	4·484	41·0	10·80	65·1	12·94
Umwandlungspunkt bei 23·8° abs.		Umwandlungspunkt bei 43·5° abs.		67·6	12·83
				70·1	12·74
26·9	5·848	49·1	10·98	72·5	12·69

Tabelle 3. Sauerstoff: 10·420 g = 0·3256 Mole (Glasapparatur).

R	T_m	C_p	C_v	Θ	R	T_m	C_p
I	10·19	0·657	0·655	88·7	III	28·1	6·200
II	10·41	0·697	0·695	88·8	III	29·9	6·828
I	11·21	0·813	0·810	90·0	III	31·8	7·300
II	11·47	0·879	0·876	89·4	III	33·6	7·840
I	12·40	1·048	1·043	90·0	III	35·5	8·446
II	12·67	1·168	1·161	88·1	III	37·4	9·092
III	13·74	1·405	1·394	87·9	III	39·1	9·737
I	13·79	1·454	1·443	86·8	III	41·0	10·49
II	13·94	1·491	1·479	86·5			
I	15·16	1·765	1·746	86·5	Umwandlungsp. bei 43·5° abs.		
II	15·40	1·830	1·809	86·3			
III	15·79	1·974	1·950	84·6	III	45·1	11·21
I	16·47	2·158	2·128	84·0	III	46·5	11·07
II	16·93	2·214	—	—	III	48·3	11·02
I	17·69	2·517	2·473	82·0	III	49·3	11·15
III	17·91	2·585	—	—	III	51·1	11·14
II	18·71	2·838	—	—	III	52·6	11·24
I	18·99	2·950	—	—			
III	20·05	3·304	—	—	Schmelzpunkt bei 54·1° abs.		
II	20·48	3·475	—	—			
I	20·49	3·475	—	—	III	56·6	12·62
III	21·7	4·028	—	—	III	58·0	12·57
II	21·7	4·020	—	—	III	59·7	12·46
I	21·8	4·142	—	—	III	61·6	12·46
II	22·7	4·680	—	—	III	65·5	12·54
Umwandlungspunkt bei 23·8° abs.					III	67·4	12·49
					III	69·2	12·49
III	25·0	5·518	—	—	III	71·0	12·53
III	26·4	5·682	—	—	III	72·8	12·51

Es sei bei dieser Gelegenheit noch erwähnt, dass an der gesamten Energiebilanz kaum etwas geändert wird — mag nun der Anstieg eher erfolgen oder nicht. Bei einem vorzeitigen Anstieg wird eben der Überschuss über die normale spezifische Wärme der Schmelz-

bzw. Umwandlungsenergie entzogen und das Gitter bricht dann stellenweise schon eher zusammen. In diesem Falle müssen die Wärmetönungen bei der Umwandlung entsprechend kleiner ausfallen — eine Überlegung, die sich ausnahmslos bestätigen lässt (siehe Tabelle 7).

Dem Befund der Kohlenoxydmessungen (Fig. 6, Tabelle 4) ist kaum etwas hinzuzufügen. Es ergibt sich ein kleinerer Anstieg vor der

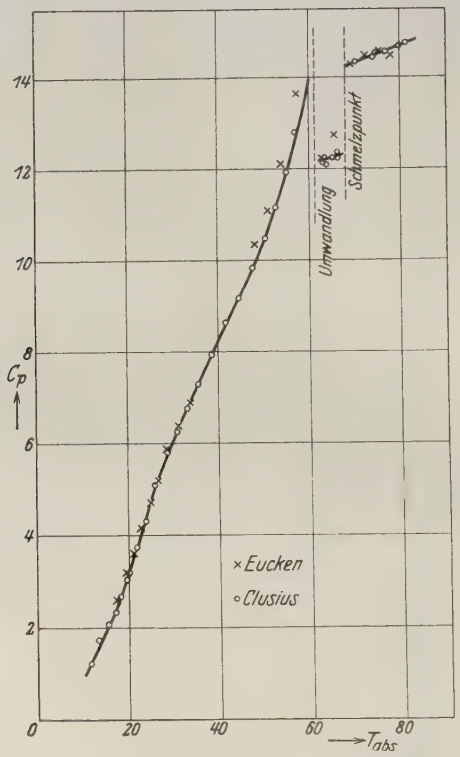

Fig. 6. Molwärme des kondensierten Kohlenoxyds.

Umwandlung als bei Eucken und entsprechend nach dem Gesagten eine etwas grössere Umwandlungsenergie (siehe später). Für die Gleichgewichtstemperaturen der verschiedenen Phasen erhalte ich beträchtlich höhere Werte als Eucken, was ebenfalls für grössere Reinheit[1]) spricht:

[1]) Andere Bestimmungen des Schmelzpunktes liegen überhaupt nicht vor, ausser veralteten Angaben von Olszewski, C. r. **100**, 1885 (66° abs.) und Wroblewski, Wien. Ber. **90** (74° abs.).

	Eucken	Clusius
Umwandlung II nach I	60·4° abs.	61·5$_1$° abs.
Schmelzpunkt	67·3° „	68·2$_2$° „

Tabelle 4. Kohlenoxyd (Metallapparatur).

Reihe I und II: 6·590 g = 0·2354 Mole. Reihe III: 4·766 g = 0·1703 Mole.

R	T_m	C_p	C_v	Θ	R	T_m	C_p
I	11·89	1·214	1·209	80·8	II	55·2	11·90
I	13·43	1·716	1·704	77·5	II	57·0	12·81
I	15·35	2·082	2·061	79·8			
I	16·19	2·306	2·279	79·2	Umwandlungspunkt bei 61·5° abs.		
I	18·08	2·667	2·627	80·0			
II	19·53	3·037	2·980	78·6			
I	20·0	3·198	3·134	77·0	II	63·2	12·12
I	21·9	3·733	3·636	72·6	III	63·5	12·29
II	22·0	3·749	—	—	II	63·9	12·07
II	23·9	4·305	—	—	III	65·2	12·24
II	25·8	5·108	—	—	III	66·2	12·35
II	28·7	5·808	—	—	II	66·3	12·29
II	30.9	6·247	—	—			
II	33·1	6·750	—	—	Schmelzpunkt bei 68·22° abs.		
II	35·7	7·352	—	—			
II	38·5	7·940	—	—	II	70·1	14·33
II	41·6	8·640	—	—	II	74·2	14·44
II	44·7	9·160	—	—	II	74·7	14·52
II	47·6	9·840	—	—	II	76·9	14·53
II	50·5	10·48	—	—	II	80·0	14·66
II	52·8	11·15	—	—	II	81·3	14·75

Eine Überraschung bietet das Methan (Fig. 7, Tabelle 5); hier konnte nämlich ein bis jetzt unbekannter Umwandlungspunkt[1]) bei 20·4° abs. festgestellt werden. Dies ist der tiefste der bis jetzt gefundenen Umwandlungspunkte überhaupt. Ob die Umwandlung durch eine Gitteränderung bedingt wird, oder ob sie innermolekularer Natur ist, lässt sich nicht ohne weiteres entscheiden. Falls es sich hier um einen Vorgang letzterer Art handelt, wird man daran denken können, ihn dem Umklappen einer Tetraederkonfiguration in eine pyramidenförmige Anordnung oder umgekehrt zuzuschreiben[2]). Die Erscheinung dürfte daher in valenztheoretischer Hinsicht von Interesse sein. Im allgemeinen erstreckt sich eine innermolekulare Umwandlung über einen

[1]) Aus Analogiegründen sei gesagt, dass CCl_4 bei — 44° C und CBr_4 bei 46·7° C je einen Umwandlungspunkt zeigen. Vgl. Biltz und Meinecke, Z. anorgan. Chem. **131**, 1. 1923. [2]) Siehe z. B. v. Guillemin, Ann. Phys. **81**, 173. 1926. Daselbst andere Literatur.

grösseren Temperaturbereich, während eine gewöhnliche allotrope Modifikationsänderung ganz scharf einzusetzen pflegt. Eine Entscheidung ist im vorliegenden Falle nicht ohne weiteres möglich, da infolge des steilen Anstieges der spezifischen Wärme vor der Umwandlung über die Grenzen des fraglichen Temperaturintervalls nur unsichere Angaben gemacht werden können. Doch scheint die Annahme einer einfachen Phasenänderung am plausibelsten, da ein relativ gut aus-

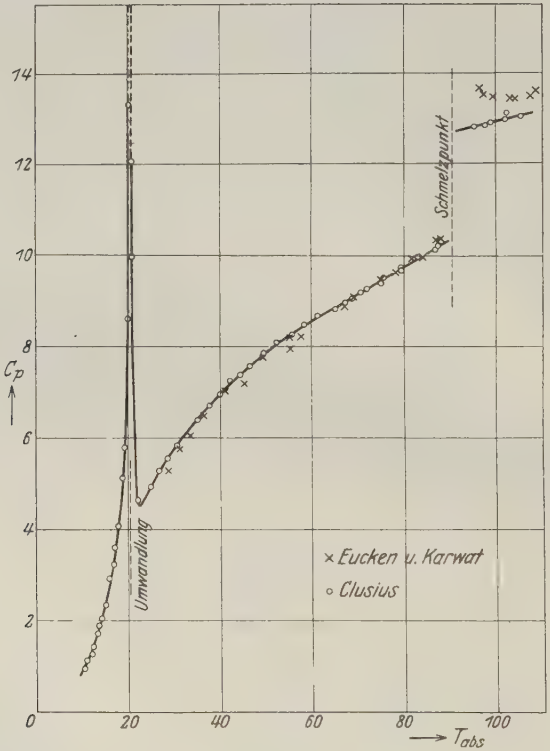

Fig. 7. Molwärme des kondensierten Methans.

geprägter Haltepunkt zu beobachten war und die Umwandlungswärme mit der des nur 2·4° höher gelegenen Sauerstoffumwandlungspunktes grössenmässig übereinstimmt. Die Messungen von EUCKEN und KARWAT stimmen unterhalb des Schmelzpunktes mit den neuen Werten gut überein, während bei tieferen Temperaturen, wo die genannten Autoren eine andere Kalorimeterfüllung verwandten, ihre Werte stärker streuen und zum Teil tiefer liegen. Im Flüssigkeits-

Tabelle 5. Methan (Glasapparatur).

Reihe I, II, III: 3·797 g = 0·2369 Mole. Reihe IV: 3·231 g = 0·2016 Mole.

R	T_m	C_p	C_v	Θ
I	10·33	0·954	0·952	78·0
III	10·68	1·059	1·056	77·3
II	10·98	1·118	1·115	77·5
I	11·35	1·164	1·160	78·9
II	11·98	1·283	1·279	79·6
III	12·06	1·380	1·375	77·5
I	12·33	1·414	1·408	78·4
II	13·08	1·718	1·709	75·6
I	13·19	1·854	1·843	73·2
III	13·48	1·892	1·881	73·8
I	14·18	2·044	2·030	74·3
II	14·45	2·212	—	—
I	15·04	2·340	2·321	72·6
III	15·41	2·530	—	—
II	15·88	2·910	2·878	65·8
I	15·94	2·842	—	—
I	16·91	3·212	—	—
II	17·23	3·590	—	—
III	17·27	3·590	—	—
I	17·87	4·035	—	—
II	18·74	5·105	—	—
I	18·82	5·123	—	—
III	19·15	5·792	—	—
I	19·67	7·173	—	—
II	19·93	8·615	—	—
III	20·21	13·31	-	—
II	20·48	40·50	—	—
I	20·48	48·74	—	—
Umwandlungspunkt bei 20·44° abs.				
I	20·86	12·07	—	—
III	20·94	9·978	—	—
III	22·80	4·618	—	—
III	24·9	4·932	—	—
III	26·7	5·273	—	—

R	T_m	C_p
III	28·5	5·535
III	30·7	5·831
III	35·2	6·392
III	37·6	6·695
III	40·0	6·932
III	42·3	7·238
III	44·4	7·363
III	46·7	7·553
III	49·7	7·830
III	52·5	8·058
III	55·7	8·254
III	58·3	8·471
III	61·4	8·673
III	65·1	8·814
IV	67·2	8·951
III	68·6	9·032
IV	70·7	9·176
III	71·9	9·252
IV	75·0	9·382
III	75·6	9·500
IV	79·4	9·660
III	79·5	9·715
III	83·0	9·967
IV	83·7	10·02
IV	87·0	10·12
IV	87·2	10·19
Schmelzpunkt bei 90·6° abs.		
IV	95·4	12·81
IV	97·7	12·85
IV	98·9	12·90
IV	102·0	12·97
IV	102·1	13·12
IV	105·3	13·01

gebiet wurde mit einer besonders sorgfältig gereinigten Methanprobe ein linearer Anstieg von C_p festgestellt[1]).

Die Chlorwasserstoffmessungen (Fig. 8, Tabelle 6) bringen eine Bestätigung der Eucken-Karwatschen Resultate[2]). Zwar liegen die

[1]) Diese Feststellung steht im Einklang mit der Ansicht von Williams (J. Amer. Chem. Soc. **46**, 1569. 1924), wonach Flüssigkeiten, deren Moleküle keine natürlichen Dipole bilden, ein Minimum der spezifischen Wärme nicht durchlaufen.

[2]) Leider verunreinigte sich der Chlorwasserstoff etwas beim Einfüllen in die Metallapparatur, wie aus einem relativ starken Ansteigen vor dem Umwandlungs- und Schmelzpunkt erschlossen werden muss. Die Messungen in einiger Entfernung

erhaltenen Werte teilweise etwa 0·8% tiefer, doch ist dies nur zwischen 40° und 55° abs. der Fall, in einer Gegend also, wo diese Autoren infolge des Fehlens des Schutzmantels und in Ermangelung einer geeigneten Badflüssigkeit erfahrungsgemäss leicht etwas zu hohe Werte erhalten mussten. Die Ergebnisse von GIAUQUE und WIEBE[1]) liegen dagegen fast durchweg zu tief (3 bis 5% zwischen 30 und 80° abs.),

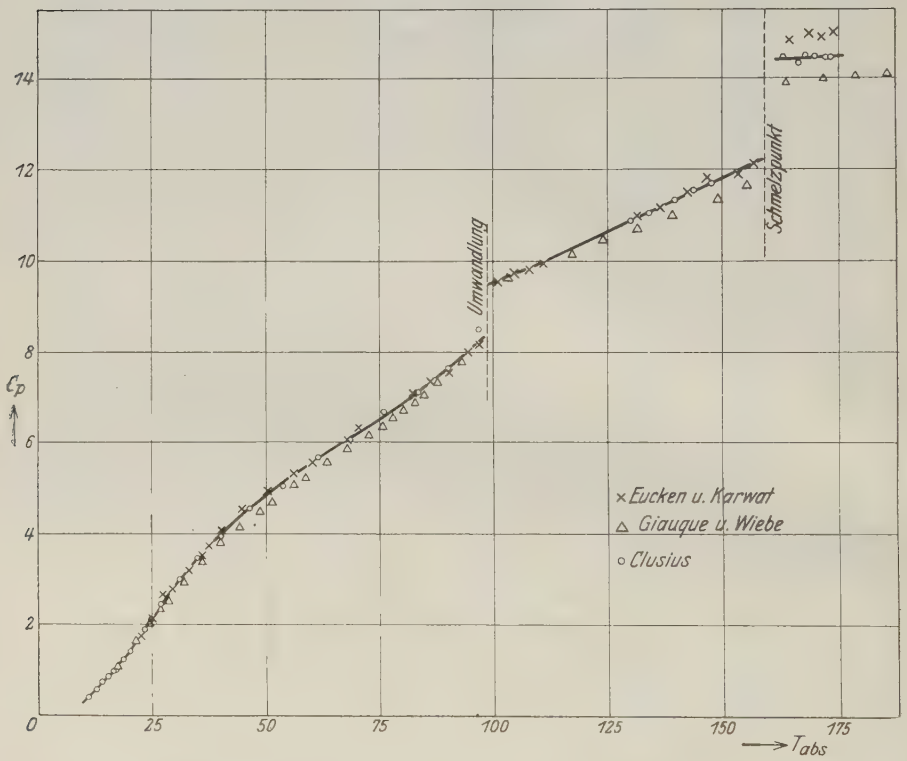

Fig. 8. Molwärme des kondensierten Chlorwasserstoffs.

von diesen Punkten werden dadurch jedoch der Erfahrung nach nicht beeinflusst. Die Verunreinigung dürfte nur aus Wasserstoff bestehen, dessen Menge übrigens in interessanter Weise abgeschätzt werden kann. Wie man nämlich aus einer graphischen Darstellung sieht, liegen die Messpunkte zwischen 13° und 14° abs. um etwa 0·07 cal zu hoch; schreibt man diesen Effekt der Schmelzwärme des Wasserstoffs zu, so ergibt sich, dass etwa 0·25% dieses Gases vorhanden waren. Die *HCl*-Messungen sollen daher nochmals von flüssiger Luft an aufwärts wiederholt werden.

[1]) GIAUQUE und WIEBE, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 101. 1928.

Tabelle 6. Chlorwasserstoff: 7·930 g = 0·2175 Mole

(Glasapparatur, innen geheiztes Kalorimeter).

R	T_m	C_p	C_v	Θ
I	10·76	0·340		118
II	10·85	0·359		118
I	12·25	0·507		118
II	12·48	0·505		118
I	13·49	0·698		115
II	13·94	0·723		117
I	14·89	0·779	0·778	122
II	15·31	0·827	0·826	122
I	16·27	0·951	0·949	123
II	16·94	0·973	0·971	127
I	17·85	1·138	1·135	125
II	18·53	1·220	1·216	126
I	19·37	1·340	1·335	126
II	20·19	1·400	1·395	129
I	20·66	1·502	1·496	128
II	21·5	1·645	1·637	126
II	23·1	1·865	1·854	128
II	24·9	2·128	2·114	127
II	26·85	2·416	2·395	127
II	28·95	2·685	2·657	127
II	30·9	2·991	2·954	126
II	33·2	3·212	3·166	127
II	35·1	3·448	3·392	125
II	37·4	3·654	—	—
II	30·1	3·939	—	—
II	43·3	4·219	—	—
II	46·5	4·541	—	—
II	50·2	4·843	—	—
II	53·7	5·037	—	—
II	57·6	5·367	—	—
II	61·3	5·657	—	—
II	64·5	5·841	—	—

R	T_m	C_p
II	68·4	6·049
II	71·8	6·319
II	76·1	6·676
II	79·9	6·887
II	83·4	7·061
II	86·7	7·385
II	90·0	7·673
III	90·1	7·618
II	93·6	7·966
III	94·1	8·010
III	96·9	8·482
Umwandlungspunkt bei 98·8° abs.		
III	129·9	10·85
III	134·0	11·03
III	139·5	11·31
III	143·5	11·54
III	147·4	11·69
Umwandlungspunkt bei 159° abs.		
III	163·0	14·41
IV	166·4	14·31
III	167·9	14·45
IV	169·8	14·46
III	172·3	14·42
IV	173·4	14·44

und man dürfte kaum fehlgehen, wenn man dieses Verhalten einem systematischen Fehler ihrer Temperaturskala zuschreibt, für deren Richtigkeit sie keinerlei überzeugende Beweise erbringen (siehe auch Anhang). Die Vermutung von Giauque und Wiebe, dass die Verwendung eines Glaskalorimeters die beobachtete Abweichung bedingt, ist somit widerlegt. Die zweite von ihnen aufgeführte Möglichkeit, dass die grossen Unterschiede durch die kleinere Molmenge bedingt werden, die Eucken und Karwat benutzten, kommt aus naheliegenden Gründen gar nicht in Frage: Danach müssten alle Messungen mit kleinerer Molmenge als Giauque und Wiebe anwenden, einen systematischen Fehler aufweisen — eine Behauptung, für die sich keine An-

haltspunkte finden lassen[1]). Es ist dann auch unverständlich, wieso z. B. bei 20° abs., wo charakteristischerweise eine genaue Eichung der Thermometer leicht möglich ist, die Messungen aller Autoren stets in bester Übereinstimmung sind.

Zur Zeit ist eine theoretisch zu begründende Darstellung der C_p-Werte für die untersuchten Gase leider nicht möglich, da sich alle derartigen Ansätze nur auf C_v beziehen und die zur Berechnung der Differenz $C_p - C_v$ erforderlichen Daten fast völlig fehlen. Dies gilt besonders für die höheren Temperaturen und somit für die grösseren C_p-Werte; für die tiefen Temperaturen liegen die Verhältnisse jedoch günstig genug, um einige Aussagen über die Temperaturabhängigkeit zu machen. Einmal wird nämlich hier der Unterschied von C_p gegen C_v so klein, dass diese Korrektur nur noch wenige Prozente des Absolutwertes der spezifischen Wärme ausmacht und kaum ins Gewicht fällt; ausserdem aber kommt man hier in ein Temperaturgebiet, wo die innermolekularen Schwingungen weitgehend abgestorben sind und keinen merklichen Beitrag zur inneren Energie mehr liefern. Die Molekel ist in diesem Falle nahezu starr und schwingt als Ganzes. Man kann also erwarten, dass sich dann der Verlauf der spezifischen Wärme durch eine auf das Mol bezogene Debye-Funktion mit einem Θ-Wert annähernd exakt wiedergeben lässt, während mit steigender Temperatur in dem Masse ein Absinken des Θ-Wertes erfolgen muss, wie die innermolekularen Schwingungen angeregt werden.

Während die Gültigkeit dieser Überlegungen für HCl, HBr, NH_3 und NO sich gut bestätigen liess[2]), konnte sie erst jetzt für O_2, N_2, CH_4 und CO nachgeprüft werden, da bisher keine genügend tiefreichenden Messungen vorlagen. In den tabellarisch mitgeteilten Versuchsergebnissen ist für die tiefsten Temperaturen diese Berechnung durchgeführt worden. Um der Abweichung von C_p gegenüber C_v wenigstens summarisch gerecht zu werden, wurde die Nernst-Lindemannsche Beziehung

$$C_p - C_v = 0{\cdot}0214\ C_p^2\ \frac{T}{T_s}$$

[1]) Siehe z. B. den Stickstoff. Von diesem Gas benutzten Keesom und Onnes 1·43 Mole, Eucken 0·0934 Mole und der Verfasser 0·2473 Mole. Von einem systematischen Gang der Resultate mit der Molmenge kann hier nicht die Rede sein. Auch bei der Messung der spezifischen Wärme fester Körper konnte niemals eine derartige Feststellung gemacht werden. [2]) Vgl. Eucken und Karwat, loc. cit., Abschn. 6.

benutzt; die Θ-Werte beziehen sich auf die so erhaltenen C_v-Werte. Wie man sieht, sind die Θ-Werte unterhalb der durch den punktierten Trennungsstrich angedeuteten Temperatur in der Tat praktisch konstant; damit ist die Berechtigung für eine Verallgemeinerung der oben mitgeteilten Überlegungen erwiesen.

Auffallend ist die Tatsache, dass beim gleichatomigen N_2-, O_2- und auch beim J_2-Molekül[1]) die Abweichungen von der einfachen DEBYE-Funktion bei einer Molwärme von 1·4 bis 1·7 cal einsetzen, während für HCl, HBr, NH_3, NO und CO[2]) die Konstanz der für tiefe Temperaturen gefundenen Θ-Werte bis zu 3 cal und sogar noch darüber hinaus, also etwa bis zu einem doppelt so grossen Werte, reicht. Es sei dahingestellt, ob diese Feststellung von prinzipieller Bedeutung ist oder nicht, jedenfalls scheinen die Schwingungen zwischen gleichschweren Atomen wohl aus Resonanzgründen eher angeregt zu werden.

Von Interesse ist noch eine Prüfung der LINDEMANNschen Schmelzpunktsformel

$$\Theta = K\sqrt{\frac{T_s}{MV^{2/3}}};$$

eine Berechnung des Proportionalitätsfaktors K haben EUCKEN und KARWAT[3]) für einige Gase durchgeführt. Für die Berechnung des Molvolumens wurde die Flüssigkeitsdichte am Schmelzpunkt genommen, da für den festen Aggregatzustand einheitliche und sichere Unterlagen fehlen. Der dadurch verursachte Fehler ist gering, da die Molwärme mit der dritten Wurzel in die Formel eingeht. Wie man sieht, kann von einer einfachen Gesetzmässigkeit zwischen K und den anderen aufgeführten Grössen nicht die Rede sein, wenn auch gewisse Regel-

Substanz	Θ beob.	$\sqrt{\frac{T_s}{MV^{2/3}}}$	K
H_2	91	0·862	105
CH_4	78	0·732	107
Ne[4])	63	0·435	145
O_2	89	0·435	204
N_2	67	0·498	135
CO	79·5	0·486	165

[1]) F. LANGE, Z. physikal. Chem. **110** (NERNST-Bd.) 343. 1924. [2]) Beim Methan lässt sich hierüber schwer etwas aussagen, da schon ein geringer vorzeitiger Anstieg in der Nähe des tiefgelegenen Umwandlungspunktes eine Verkleinerung der charakteristischen Temperatur bewirkt. [3]) EUCKEN und KARWAT, Zitat, S. 482. [4]) Erscheint demnächst.

mässigkeiten unverkennbar sind. Sicherlich müssen diese Abweichungen auch unter dem Gesichtspunkt betrachtet werden, dass der beobachtete Schmelzpunkt für die Modifikation, an der der betreffende Θ-Wert gefunden wird, nicht massgebend ist, dass also in diesem Falle für T_s ein anderer Wert einzusetzen ist. Es darf jedoch nicht übersehen werden, dass die LINDEMANNsche Schmelzpunktsformel in der hier vorliegenden Form nicht ohne weiteres auf Wasserstoff oder Neon angewendet werden kann[1]). Doch wird die Konstanz von K kaum verbessert, wenn man auf die ursprüngliche Gestalt der Gleichung zurückgeht, indem man Ts etwa durch den Ausdruck $\frac{E_D}{3R}$ ersetzt; auch die Annahme einer Nullpunktsenergie vermag hieran nicht viel zu ändern.

Eine genauere Umrechnung der im Flüssigkeitsgebiet erhaltenen Werte auf die spezifische Wärme im Sättigungszustand konnte unterbleiben, da die Abweichungen dicht oberhalb des Schmelzpunktes und bei Drucken unter 1 Atm. zu vernachlässigen sind. Ausserdem zeigen die Beobachtungen hier eine grössere Streuung und die Messungen einzelner Autoren weichen voneinander oft auffallend stark ab. Der Grund für diese Erscheinung dürfte nur zum Teil in der Art der experimentellen Anordnung zu suchen sein, es unterliegt nämlich keinem Zweifel, dass die spezifischen Wärmen der Flüssigkeiten gegen geringe Verunreinigungen bisweilen ausserordentlich empfindlich sind[2]), so dass die gefundenen Abweichungen auch durch einen solchen Effekt Erklärung finden.

Die Messung der Schmelz- und Umwandlungswärmen (Tabelle 7) bot keine Schwierigkeiten und erfolgte auf dem gewöhnlichen Wege[3]), indem ein Versuch dicht unterhalb des Umwandlungspunktes begonnen und kurz nach vollzogener Umwandlung beendet wurde. Der durch die spezifische Wärme der Substanz verbrauchte Energieanteil wird dabei als Korrektion in Rechnung gestellt, was natürlich insofern eine gewisse Unsicherheit mit sich bringt, als die Grösse der spezifischen Wärmen in der Nähe der Phasenumwandlung durch eine Extrapolation gewonnen und nicht empirisch ermittelt werden kann[4]). Bei allen diesen im festen Zustand und so tiefen Temperaturen verlaufenden

[1]) Vgl. etwa K. BENNEWITZ und F. SIMON, Z. Physik **16**, 183. 1923. [2]) Vgl. z. B. Handbuch der Experimentalphysik von WIEN und HARMS. Bd. VIII/I. S. 326ff. [3]) Vgl. MÜLLER-POUILLET, Lehrbuch der Physik. Bd. III, 1. Teil, S. 487 und 511. [4]) Die Umwandlungswärme des Methans wurde graphisch ermittelt, da bei keinem Versuch über den gesamten Temperaturbereich weggemessen wurde.

Tabelle 7. Schmelz- und Umwandlungswärmen.

Substanz		Molmenge	Temperatur-intervall	Schmelz- oder Umwandlungswärme	Mittelwert	Andere Autoren
CO	Schmelzwärme	0·2354	66·60—73·16	201·0 cal	201·5 cal	198·2 cal (EUCKEN)[2]
	„	0·2354	66·64—68·82	202·7 „		
	„	0·1703	66·78—73·36	202·0 „		
	„	0·1703	67·57—68·71	200·2 „		
	Umwandlung	0·2354	57·65—62·83	151·2 „	151·2 „	144·1 „ „
N_2	Schmelzwärme	0·2473	62·40—65·80	170·95 „	170·95 „	168·7 „ „
	Umwandlung	0·2473	35·10—37·9	51·4 „	51·4 „	53·8 „ „
O_2	Schmelzwärme	0·2978	53·04—56·54	106·8 „	106·75 „	105·5 „ „
	„	0·3256	53·41—55·87	106·7 „		
	Umwandlung I bis II . .	0·2978	41·59—47·67	174·4 „	174·4 „	167·4 „ „
	„ II bis III	0·2978	22·98—25·29	20·96 „	21·1 „	17·5 „ „
	„ II „ III	0·2978	22·85—25·98	20·90 „		
	„ II „ III	0·3256	22·84—24·16	21·38 „		
	„ II „ III	0·3256	22·87—24·19	21·34 „		
CH_4	Schmelzwärme	0·2369	89·20—90·92	225·7 „	224·0 „	232·5 „ (EUCKEN u. KARWAT)
	„	0·2369	90·15—91·92	222·3 „		
	„	0·2016[1]	88·33—95·27	224·5 „ [1]		
	„	0·2016[1]	88·71—93·49	223·3 „ [1]		
	Umwandlung	0·2369	(graphisch 17°—21°)	18·1 „	18·1 „	

[1]) Diese Messungen wurden mit Innenheizung ausgeführt. [2]) Nach freundlicher persönlicher Mitteilung von Herrn Prof. EUCKEN, ist der in der Veröffentlichung angegebene Wert von 224·1 cal, wie durch nachträgliche Einsichtnahme in das Originalprotokoll festgestellt wurde, durch einen Rechenfehler entstellt und obiger Wert dafür einzusetzen.

Modifikationsänderungen fällt am meisten die grosse Reaktionsgeschwindigkeit auf — ein sehr glücklicher Umstand übrigens, durch den die exakte Erfassung der vorliegenden Verhältnisse erst möglich ist.

Die Übereinstimmung mit den Ergebnissen der anderen Beobachter liegt innerhalb der hier zu erwartenden Fehler, besonders wenn man bei der Beurteilung der Ergebnisse die Art des Anstiegs vor den Umwandlungen mit in Betracht zieht. Sehr schön ist dieser Effekt bei der tieferen O_2-Umwandlung zu sehen; hier kommt in der Tat der Substanz mit grösserer Reinheit eine um 2·5% grössere Umwandlungswärme zu bei einem kleineren Anstieg der spezifischen Wärme.

Beim Methan konnte die Schmelzwärme um etwa 3% kleiner festgestellt werden, als Eucken und Karwat gefunden haben. Dieses Ergebnis ist insofern nicht unerwartet, als schon Eucken und Donath[1]) die Schmelzwärme des Ammoniaks zu 1380 cal finden, während Eucken und Karwat 1426 cal, also wieder einen etwa um 3% grösseren Wert angeben. Dieser Effekt ist sicherlich der Verwendung des Glaskalorimeters zuzuschreiben; bei der langen Heizzeit, die eine Messung der Schmelzwärme erfordert, scheint eine Überhitzung der äusseren Glaswand (bei Aussenheizung) unvermeidlich und ein Teil der Energie geht dann durch Strahlung verloren. Sehr wichtig ist daher die Feststellung, dass die Schmelzwärme des Methans innerhalb der Fehler bei beiden von mir verwendeten Kalorimetertypen gleich gross ausfällt; ein Energieverlust dürfte hier also bei Aussenheizung nicht stattfinden.

Von der Möglichkeit einer quantitativen theoretischen Deutung für das Auftreten von Umwandlungspunkten und der damit verbundenen Energieeffekte ist man heute noch weit entfernt. Es fehlen eben leider fast alle Unterlagen, aus denen sich Schlüsse über die Art der Raumerfüllung durch die Atome ziehen liessen. Nach den Untersuchungen von Wahl[2]) erstarren Stickstoff und Methan zu Kristallen des regulären Systems; die Polymorphie des Sauerstoffs wurde von diesem Autor ebenfalls schon bemerkt und genauer beschrieben; er kommt zu dem Schluss, dass die Kristallmodifikation dicht unter dem Schmelzpunkt als hexagonal betrachtet werden muss. Von

[1]) Eucken und Donath, Z. physikal. Chem. **124**, 191. 1926. [2]) Wahl, loc. cit.

Interesse ist in diesem Zusammenhang das röntgenographische Ergebnis von DE SMEDT und KEESOM[1]), wonach bei 20° abs. Sauerstoff und Stickstoff wahrscheinlich weder im regulären, tetragonalen noch hexagonalen System, sondern in einem System niederer Ordnung existieren. Diese Feststellung bestätigt einen häufig[2]), wenn auch nicht immer gültigen Satz, wonach bei tiefer Temperatur die individuellen Eigenschaften der Gitterbausteine stärker in Erscheinung treten, wodurch ein Übergang von einem System höherer Ordnung zu einem niederer Ordnung bewirkt wird.

Anhang.

Das Bleithermometer.

Während bis etwa 80° abs. abwärts mit Vorteil ein Platinwiderstandsthermometer benutzt wird, haften bei noch tieferen Temperaturen diesem Metall gewisse Mängel an, die einen Ersatz durch anderes Material wünschenswert machen. Sein Widerstand wird nämlich durch geringe Verunreinigungen sehr stark beeinflusst; zudem erreicht der Temperaturkoeffizient des Widerstands unterhalb von 40° abs. sehr rasch kleine Werte.

Als ein geeignetes Material bietet sich Blei dar, das zuerst von EUCKEN und SCHWERS[3]) unter Verwendung von Zahlen, die K. ONNES mit CLAY[4]) ermittelte, zur Temperaturmessung herangezogen wurde. Grosser Temperaturkoeffizient des Widerstands bis zu den tiefsten Temperaturen, Unempfindlichkeit gegen Verunreinigungen und gute Reproduzierbarkeit des Nullwiderstands bei richtiger Behandlung sind seine Vorzüge, geringe mechanische Festigkeit und leichte Deformierbarkeit seine Nachteile. Trotz letzterer Umstände, die seine Verwendung erschweren, hat daher das Bleithermometer in der Folgezeit wiederholte Verwendung gefunden und in dem Masse, wie die Herstellung immer reineren und dünneren Materials gelang, an Zuverlässigkeit gewonnen[5]).

---

[1]) SMEDT und KEESOM, loc. cit. [2]) Z. B. konnten F. SIMON und CL. v. SIMSON zeigen, dass die Kristallstruktur des Chlorwasserstoffs oberhalb des Umwandlungspunktes einem kubisch flächenzentrierten Gitter entspricht, während bei tieferer Temperatur ein Gitter mit niedrigerer Symmetrie vorliegt (Z. Physik **21**, 168. 1924). [3]) EUCKEN und SCHWERS, Vrhdlg. Physikal. Ges. **15**, 581. 1913. [4]) K. ONNES und CLAY, Comm. Leyden **99**, 1907. [5]) Von Autoren, die sich mit grosser Sorgfalt und Kritik dieses Thermometers bedienten, sei besonders genannt: F. LANGE, Z. physikal. Chem. **110**, 343. 1924.

Die benutzten Widerstandswerte obiger Autoren basieren freilich auf einer Interpolation über ein grösseres Temperaturintervall, da der Anschluss an genau bekannte Eichpunkte nur im Gebiet der flüssigen Luft und des flüssigen Wasserstoffs erfolgen kann. Für die Zwischentemperaturen fehlt es an Fixpunkten, die gasthermometrisch festgelegt sind; als solche würden sich die in dieser Arbeit mehrfach erwähnten Umwandlungspunkte von Sauerstoff und Stickstoff besonders eignen. Doch beweisen vor allem die von Eucken und Schwers an Blei durchgeführten Messungen der spez. Wärme im Vergleich mit den von W. H. Keesom und K. Onnes[1]) für dieses Metall erhaltenen Zahlen, dass der Unterschied auch in diesem Gebiet nur geringfügig sein kann.

Wie Nernst[2]) gezeigt hat, eignet sich in vielen Fällen das Mathiessensche Gesetz zur Korrektion von Widerstandsmessungen. In der ihm von Nernst gegebenen Form kennt man es unter dem Namen der α-Regel. Danach ist

$$W = \frac{W' - \alpha}{1 - \alpha},$$

wobei für eine Temperatur W das Verhältnis des Widerstands eines reinen Drahtes, W' das Verhältnis des Widerstands eines unreinen Drahtes zu ihren bei 0° gemessenen Widerständen darstellt. Die Korrektionsgrösse α soll temperaturunabhängig sein; sie wird durch Ermittlung von W' bei einer bekannten Temperatur bestimmt, indem man dazu den Wert von W einer Widerstandstabelle entnimmt. Wie Schimank[3]) nachgewiesen hat, gilt die α-Regel um so besser, je kleiner α selbst ist. Da sehr reiner Bleidraht zur Verfügung stand, erhielt ich nur sehr kleine α-Werte, so dass eine Benutzung der Regel unbedenklich war[4]).

Um zuverlässige Ergebnisse zu erhalten, ist vor allem das Altern[5]) des Bleithermometers sehr wichtig. Zu diesem Zwecke wurden die fertig bewickelten und lackierten Kalorimeter etwa 10 bis 20 Stunden auf 150° C erhitzt. Dabei nimmt der Nullwiderstand bisweilen um über 10% zu; seine Konstanz bei wechselnder späterer Behandlung ist jedoch vollkommen zufriedenstellend, wie aus folgender Übersicht erhellt:

---

[1]) W. H. Keesom und K. Onnes, Comm. Leyden 143. [2]) Nernst, Ann. Phys. **36**, 432. 1911. [3]) Schimank, Ann. Phys. (4) **45**, 706. 1914. [4]) Der Bleidraht wurde von Herrn Mechanikermeister Hoenow, Berlin, Bunsenstrasse 1, in vorzüglicher Qualität geliefert. [5]) F. Lange, Z. physikal. Chem. **110**, 343. 1924.

Versuchstag	Nullwiderstand Ohm	Abkühlung
	Pb-Draht 1.	
21. 2. 28	528·8	
23. 2. 28		in flüssiger Luft
24. 2. 28	528·8	
27. 2. 28		„ „ „
28. 2. 28	528·9	
3. 3. 28		in festem Wasserstoff
5. 3. 28	529·0	
6. 3. 28		„ „ „
7. 3. 28	529·0	
	Pb-Draht 2.	
13. 5. 28	507·3	
17. 5. 28		in festem Wasserstoff
18. 5. 28	507·4	
	Pb-Draht 3.	
20. 5. 28	645·3	
21. 5. 28		in festem Wasserstoff
23. 5. 28	645·3	
4. 6. 28	645·3	
5. 6. 28		„ „ „
6. 6. 28		in flüssiger Luft
7. 6. 28	645·3	
8. 6. 28		in festem Wasserstoff
12. 6. 28	645·3	

Für die Gegend des flüssigen Wasserstoffs und der flüssigen Luft haben nun K. Onnes und Tuyn[1]) kürzlich genaue Messungen veröffentlicht, die einen Vergleich mit den früher benutzten Daten gestatten. Die Werte dieser Autoren liegen durchweg tiefer, was sich unter Berücksichtigung des über die α-Regel Gesagten leicht erklärt. Wenn ich es nun vorgezogen habe, die Eucken-Schwerssche Kurve beizubehalten und an ihr nur entsprechende Korrektionen anzubringen, so liegt der Grund vor allem darin, dass zwar von 60° abs. an beide Kurven praktisch völlig übereinstimmen, dass jedoch die holländischen Autoren im Bereich von 20° bis 60° abs. eine Interpolation benutzten, die sicherlich nicht zutreffend ist.

Es ergibt sich für die Werte unterhalb von 20° abs. an der Euckenschen Kurve eine Korrektion in dem Sinne, dass zu gleichem Widerstand eine höhere Temperatur gehört. Mit Hilfe des Doppel-

[1]) K. Onnes und Tuyn, Comm. Leyden, Suppl. 58, 22. Daselbst findet sich auch ausführliche Literatur über Widerstandsmessungen an *Pb*-Draht.

mantels, in den flüssiger Wasserstoff kondensiert wurde, und des dazugehörigen Manometers war eine präzise Temperaturmessung in der Nähe des normalen Siedepunktes ermöglicht. Auf diese Weise ergaben sich folgende Werte für den normalen Siedepunkt ($T_s = 20{\cdot}36°$ abs.) unter Benutzung der Dampfdruckkurve für Wasserstoff von K. Onnes und M. Palacios[1]).

Eichtabelle bei flüssigem Wasserstoff.

Datum	p_{H_2} mm Hg	$\frac{W}{W_0}$	T gef. in Grad	T korr. für $p = 760$ mm in Grad
		Pb-Draht 1 = 529·0 Ohm.		
12. 2. 28	761	0·03016	20·29	20·29
3. 3. 28	775	0·03030	20·34	20·27
6. 3. 28	758	0·03005	20·27	20·28
Daraus berechnet sich für diesen Draht ein α-Wert von $-3{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$.				
		Pb-Draht 2 = 507·4 Ohm.		
17. 5. 28	772	0·03062	20·44	20·39
Der α-Wert ist praktisch gleich 0.				
		Pb-Draht 3 = 645·3 Ohm.		
8. 6. 28	777	0·03053	20·41	20·34
Der α-Wert ist praktisch gleich 0.				

Bei etwa 80° abs. wurden die Eichungen in der üblichen Weise vorgenommen: die ganze Messbirne tauchte in flüssige Luft, deren Temperatur durch ein Sauerstoffdampfdruckthermometer gemessen wurde; Wasserstoffgas vermittelte dabei den Temperaturausgleich zwischen den Glasmänteln. Die Messungen zeitigten ganz entsprechende Ergebnisse wie bei flüssigem Wasserstoff, so dass hier auf eine Wiedergabe des Eichmaterials verzichtet werden kann.

Dafür sei noch eine Zusammenstellung der nach den Originalmessungen von K. Onnes und Tuyn berechneten Temperaturkoeffizienten des Widerstands zwischen 60° und 84° abs. gegeben. Da gerade in diesem Temperaturgebiet die Ergebnisse von Giauque und Wiebe eine systematische Abweichung zeigen, die von der gleichen Grössenordnung ist wie diejenige zwischen 30° und 60° abs., ist eine solche unparteiische Gegenüberstellung von besonderem Wert: Sie zeigt deut-

[1]) K. Onnes und M. Palacios, Comm. Leyden 156b.

lich, dass die benutzte Bleithermometerskala mit den neuesten Ergebnissen sich in bester Übereinstimmung befindet, da ja der Temperaturkoeffizient des Widerstandes schon gegen kleine Änderungen des Absolutwertes ausserordentlich empfindlich ist. Man wird zwangläufig zu der Annahme geführt, dass die Abweichungen der von den amerikanischen Autoren[1]) angegebenen Werte einer fehlerhaften Temperaturskala zuzuschreiben sind, da alle anderen Einflüsse das Auftreten eines systematischen Fehlers der C_p-Werte nicht verständlich machen.

T abs.	$\frac{dW}{dT} \cdot 10^3$ (K. Onnes u. Tuyn)	$\frac{dW}{dT} \cdot 10^3$ (Eucken u. Schwers)
60·57	3·78	3·81
69·63	3·75	3·75
77·08	3·73	3·73
84·81	3·69	3·69

Zwischen 30° und 50° abs. ist freilich das *Pb*-Thermometer mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, doch teilt es diese Eigenschaft in diesem Temperaturbereich mit allen anderen Widerstandsthermometern[2]). Von besonderer Wichtigkeit für die Beurteilung dieser Frage ist daher die Feststellung, dass die von mir für die Schmelz- und Umwandlungspunkte gemessenen Temperaturen, soweit sie im Leydener Laboratorium geprüft wurden (nicht mit einem Bleithermometer!) teils in sehr guter, teils in ausreichender Übereinstimmung sind.

Die in der vorliegenden Arbeit für die Messungen benutzten Widerstandswerte sind in folgender Tabelle zusammengestellt; oberhalb der angeführten Temperaturen fand die Tabelle der P.T.R. Verwendung[3]).

[1]) Diese benutzten zur Eichung ihres Widerstandsdrahtes ein Kupfer-Konstantenthermoelement, das mit einem H_2-Gasthermometer geeicht worden war. Dieses Verfahren ist jedoch durchaus unzweckmässig, da Thermoelemente wegen verschiedener, nur schwer kontrollierbarer Einflüsse dem Widerstandsthermometer für diese Zwecke unterlegen sind. Zudem ist für die Berechnung der spezifischen Wärmen der Temperaturkoeffizient und nicht der Absolutbetrag des Widerstandes massgebend. Eine geringe Unsicherheit im Verlauf der Widerstandskurve, die für die Ermittlung des Absolutwertes der Temperatur noch ziemlich belanglos ist, tritt dagegen bei der Berechnung der spezifischen Wärmen sehr stark in Erscheinung.

[2]) Nach den neuesten Untersuchungen von Henning (Naturwiss. **16**, 617 1928) ist es möglich, durch eine zweikonstantige Gleichung den Widerstand eines beliebigen *Pt*-Drahtes mit für *Pt* von K. Onnes (Comm. Leyden **181**, 1926 und Comm. Leyden Suppl. 58) ermittelten Werten zwischen 20 und 90° abs. zur Deckung zu bringen. Ein Vergleich des *Pt*- und *Pb*-Thermometers wäre in diesem Gebiet wünschenswert. [3]) Siehe Landolt-Börnstein, Tabellen.

Widerstandsverhältnis $\frac{W}{W_0}$ von reinem Blei.

T in Grad	$\frac{W}{W_0}$	$\frac{dW}{dT} \cdot 10^3$	T in Grad	$\frac{W}{W_0}$	$\frac{dW}{dT} \cdot 10^3$
9	(0·00280)	(1·10)	35	0·08652	4·01
10	0·00404	1·34	40	0·10653	3·99
11	0·00552	1·65	45	0·12638	3·95
12	0·00732	1·94	50	0·14598	3·90
13	0·00938	2·19	55	0·16537	3·86
14	0·01169	2·42	60	0·18458	3·82
16	0·01693	2·78	65	0·20354	3·78
18	0·02278	3·06	70	0·22236	3·75
20	0·02914	3·31	75	0·24105	3·73
22	0·03598	3·53	80	0·25962	3·70
24	0·04324	3·71	85	0·27807	3·68
26	0·05082	3·85	90	0·29645	3·67
28	0·05862	3·93	95	0·31484	3·68
30	0·06654	3·97	273·1	1·0000	—

Zusammenfassung.

1. In der vorliegenden Arbeit wird ausführlich eine Apparatur zur Messung der spezifischen Wärmen kondensierter Gase bis 10° abs. hinab beschrieben.

2. Die spezifischen Wärmen von Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenoxyd, Methan und Chlorwasserstoff werden bis zu dieser Temperatur von ihrem Tripelpunkt abwärts gemessen. Etwa unterhalb 13° abs. lässt sich die spezifische Wärme der ersten vier Gase durch eine auf das Mol bezogene Debye-Funktion darstellen. Deshalb ist jetzt eine Extrapolation der spezifischen Wärmekurven bis zum abs. Nullpunkt zwanglos möglich.

3. Die Ergebnisse anderer Autoren lassen sich im allgemeinen bestätigen; die Messungen von Giauque und Wiebe an Chlorwasserstoff zeigen jedoch eine systematische Abweichung, die ausserhalb der zu erwartenden Fehler liegt und wahrscheinlich einem Fehler in der Temperaturskala der genannten Forscher zugeschrieben werden muss.

4. Die Schmelz- und Umwandlungswärmen der genannten Gase werden neu bestimmt. Bei Methan wird ein bisher nicht bekannter Umwandlungspunkt bei 20·4° abs. festgestellt.

5. In einem Anhang wird das Bleithermometer geschildert; es werden Eichtabellen und die Widerstandswerte unterhalb 20° abs. mitgeteilt. Endlich wird gezeigt, dass die benutzte Temperaturskala zwischen 60° und 84° abs. mit Messungen von K. Onnes und Tuyn in bester Übereinstimmung steht.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Eucken, möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit meinen ergebensten Dank aussprechen. Herzlichen Dank schulde ich auch Herrn Dipl.-Ing. H. Werth, der mich bei den Messungen unterhalb 20° abs. in umsichtiger und verständnisvoller Weise unterstützte und seine Hilfsbereitschaft bei Tag und Nacht bewiesen hat. Ferner bin ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zu Dank verpflichtet, die diese Arbeit in jeder Weise unterstützt hat.

Breslau, Physikal.-chem. Institut d. Techn. Hochschule.

Lebenslauf.

Am 19. März 1903 wurde ich, Klaus Clusius, als Sohn des praktischen Arztes, Dr. med. Alfred Clusius, und seiner Ehefrau Charlotte, geb. Ehlert, in Breslau geboren. Von Ostern 1909 bis Ostern 1912 besuchte ich die Vorschule und von diesem Zeitpunkt ab das Gymnasium zum Heiligen Geist, an dem ich Ostern 1922 das Reifezeugnis erhielt. Darauf bezog ich die Breslauer Technische Hochschule um Chemie zu studieren. Im Januar 1927 legte ich das Diplomexamen ab, wozu ich eine Arbeit über ultrarote Absorptionsbanden von Flüssigkeiten und Gasen vorwies, die im Institut für physikalische Chemie angefertigt wurde. In dem genannten Institut hatte ich mich zuvor mit den Eigenschaften von Wollastondrähten und der Herstellung reinster Alkalimetalle beschäftigt. Nach dem Diplomexamen widmete ich mich zunächst der Reinheitsprüfung verschiedener Magnesiumsorten durch Ermittlung ihrer elektrischen Leitfähigkeit. Seit April 1927 bin ich Forschungsstipendiat der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und arbeitete bis zum Herbst 1927 gemeinsam mit Herrn Dr. Harteck eine Methode zur Messung spez. Wärmen fester Körper bis 10° absolut hinab aus. Nachher habe ich mich mit der vorliegenden Untersuchung über die spez. Wärme kondensierter Gase befaßt, die ich im Juli 1928 zur Erlangung der Dr.-Ing.-Würde einreichte.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.